

**UMSETZUNGEN
VON TRIPHENYLPHOSPHINALKYLENEN MIT
CYANATEN UND ISOTHIOCYANATEN**

von
Sigberg Pfohl
aus
Mestre/Italien

1969

~~1970~~ № 10



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**UMSETZUNGEN
VON TRIPHENYLPHOSPHINALKYLENEN MIT
CYANATEN UND ISOTHIOCYANATEN**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Sigberg Pfohl

aus

Mestre/Italien

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 21. 11. 1969

Dekan: Professor Dr. F. Tichy

Erstberichterstatter: Professor Dr. H.J. Bestmann

Zweitberichterstatter: Professor Dr. G. Hesse

Meinen lieben Eltern gewidmet

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich
für das große Interesse an dieser Arbeit
und die ständige Unterstützung durch wertvolle
Anregungen und Ratschläge.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit
von November 1967 bis Juni 1969 im
Institut für Organische Chemie II der
Universität Erlangen-Nürnberg.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung	1
1. Allgemeines zur Chemie der Phosphin-alkylene	2
1.1. Darstellung der Phosphinalkylene	4
2. Einige Reaktionen der Phosphinalkylene	5
2.1. Die Wittig-Reaktion	5
2.2. Die Alkylierung	6
2.3. Die Acylierung	7
2.4. Die Umsetzung von Phosphinalkylenen mit α -Bromessigsäureestern und α -Bromketonen	8
3. Eigenschaften und Darstellung der Cyansäureester	9
3.1. Reaktionen der Cyansäureester	10
4. Cyanilierung von Phosphinalkylenen mit Cyansäureestern	11
4.1. Cyanilierung von am α -C-Atom substituierten Phosphinalkylenen	14
4.2. Reaktionen der Cyanyliden	20
4.2.1. Umsetzung von Triphenylphosphincyanmethylen mit α -Bromessigsäuremethylester	20
4.2.2. Pyrolyse von Triphenylphosphin-1-cyano-2-carbomethoxyäthyliden	21
4.2.3. Umsetzung von Triphenylphosphincyanmethylen mit α -Bromaceton	22
4.2.4. Umsetzung von Triphenylphosphin-methylcyanmethylen mit Benzaldehyd	24
4.2.5. Umsetzung von Triphenylphosphin-phenylcyanmethylen mit Benzaldehyd	25

4.2.6.	Umsetzung von Triphenylphosphincyanmethylen mit Säurechloriden	26
5.	Reaktionen von Triphenylphosphinalkylenen mit Methyl- und Phenyl-isothiocyanat	29
5.1.	Einige Reaktionen der Isothiocyansäureester	31
6.	Präparative Befunde bei der Reaktion von Triphenylphosphinalkylenen mit Methyl- bzw. Phenyl-isothiocyanat	32
6.1.	Umsetzung von Äthyliden-triphenylphosphoran mit Phenylisothiocyanat	32
6.2.	Umsetzung von Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran mit Phenylisothiocyanat	35
6.3.	Eigenschaften und Struktur der N-substituierten Thiocarbamoyl-methylentriphenylphosphorane	38
6.4.	Substituenteneinflüsse bei der Reaktion der Phosphinalkylene mit Methyl- bzw. Phenylisothiocyanat	42
6.5.	Reaktionen der Thiocarbamoyl-methylen-triphenylphosphorane	43
a)	Hydrolysen	43
b)	Pyrolysen	43
c)	Reaktion mit einem zweiten Mol Senföl	44
d)	Wittig-Reaktionen	44
6.5.1.	Methylierung der α -(N-Phenyl, $S^{\ominus}$ -thioimidat- α -alkyl-triphenylphosphoniumbetaine und der Thiocarbamoyl-methylen-triphenylphosphorane	47
6.6.	Umsetzungen der Phosphoniumsalze mit Natriummethylat	55
6.6.1.	Verseifung der Thioimidat-methylentriphenylphosphorane	62

6.6.2.	Darstellung von α , β -ungesättigten Imidothioäthern durch Wittig-Olefinierung von Thioimidat-methylentriphenylphosphoranen	68
6.6.3.	Alkylierung von Thioimidat-methylentriphenylphosphoranen	72
	Ausblick	79
7.	Experimenteller Teil	81
8.	Zusammenfassung	114

Einleitung

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt die Cyanilierung stabiler und instabiler Triphenylphosphinalkylene mit 4-Methyl-phenylcyanat. Im zweiten Teil wird die Reaktion der Phosphinalkylene mit Phenyl- bzw. Methylisothiocyanat untersucht.

Die in beiden Fällen neuentstandenen Phosphorane gestatten die Synthese chemisch interessanter Verbindungsklassen.

1. Allgemeines zur Chemie der Phosphinalkylene

Die Verbindungsklasse der Phosphinalkylene, auch als Ylide und als Phosphorane bezeichnet, wurde vor über vierzig Jahren entdeckt¹⁾. Sie gelangte jedoch erst durch die Auffindung der Wittig-Reaktion²⁾ zu größtem Interesse, dank ihrer vielfältigen präparativen Möglichkeiten³⁾⁴⁾.

Die Phosphinalkylene kann man als Resonanzhybride zweier mesomerer Grenzstrukturen, der Ylen-Form (1a) und der Ylid-Form (1b), betrachten.



Die Ylen-Form zeigt, daß der Phosphor befähigt ist, seine Valenzschale unter Einbeziehung von d-Niveaus, zum Dezett aufzuweiten.

Die Ylid-Struktur erklärt dagegen den nucleophilen Charakter der Phosphinalkylene und macht es verständlich, daß diese eine so große Zahl von Reaktionen mit elektrophilen Partnern eingehen können.

Ihre Reaktivität hängt von den I und M Effekten der Liganden R, R¹ und R² ab. Der nucleophile Charakter

1) H.Staudinger u. J.Meyer, Helv.Chim.Acta 2,635 (1919)

2) G.Wittig u. U.Schöllkopf, Chem.Ber. 87,1318 (1954)

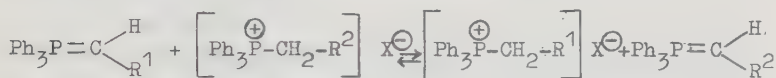
Vgl. auch A.Maercker, The Wittig Reaction, Organic Reactions, Vol. 14, Wiley, New York 1965

3) H.J.Bestmann, Angew.Chem. 77,609,651,851 (1965)

4) A.W.Johnson, Ylid Chemistry Acad.Press, London 1966

nimmt ab, wenn das freie Elektronenpaar am α -Kohlenstoffatom durch die Gruppen R^1 und R^2 delokalisiert werden kann. Wenn diese elektronenanziehend sind, stabilisieren sie die negative Ladung und vermindern dadurch die Reaktivität des Ylids. Ein Kriterium für den Substituenteneinfluß auf die Basizität der Ylide, ist der von H. J. Bestmann geprägte Begriff der Umylidierung⁵⁾.

Triphenylphosphinalkylene und Triphenylphosphoniumsalze stehen in einem Säure-Base Gleichgewicht^{a)}:



Die Lage des Gleichgewichtes wird durch R^1 und R^2 bestimmt. Es bildet sich bevorzugt das am schwächsten basische Phosphinalkylen und das am wenigsten saure Phosphoniumsalz.

Für die Stärke der I und M Effekte, die von den Substituenten auf die Basizität der Phosphinalkylene ausgeübt werden gilt folgende Reihe:



Der M Effekt macht sich z.B. bei den Phosphin-acylalkylenen bemerkbar, welche auf Grund der Ladungsdelokalisierung besonders beständig und sogar gegen Wasser weitgehend inert sind⁶⁾⁷⁾.

a) Für C_6H_5 wird die Abkürzung Ph (Phenyl) verwendet

5) H.J. Bestmann, Chem.Ber. 95,58 (1962)

6) C.W. Fenton u. C.I. Ingold, J.Chem.Soc. 2342, (1929)

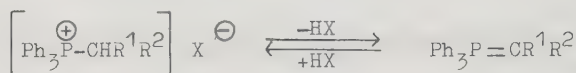
7) A.Michaelis u. E. Köhler, Ber.dtsch.chem.Ges. 32, 1566 (1899)



Die Resonanz zwischen (2a) und (2b) bewirkt die Verschiebung der Carbonylbande im IR Spektrum nach 6,5-6,7 μ ⁸⁾⁹⁾ und läßt sich somit leicht nachweisen.

1.1. Darstellung der Phosphinalkylene

Die gebräuchlichste Darstellungsmethode der Ylide besteht in der Abspaltung eines Protons aus einem Phosphoniumsalz mittels einer Base:



Die Reaktion ist reversibel, d.h. durch Anlagerung von HX an das Ylid entsteht wieder das Phosphoniumsalz. Man kann also die Phosphoniumsalze als Brönsted'sche Säuren und die Phosphinalkylene als die korrespondierenden Basen betrachten.

Gebräuchliche Base-Lösungsmittelkombinationen zur Abspaltung des Protons aus dem Phosphoniumsalz sind:

- a) Natriumdimethylsulfinat¹⁰⁾ (aus Dimethylsulfoxid und Natriumhydrid) in DMSO.
- b) Natriumamid in flüssigem Ammoniak¹¹⁾.

-
- 8) H.J. Bestmann u. B. Arnason, Chem.Ber. 95,1513 (1962)
 - 9) F. Ramirez u. S. Dershowitz, J.Org.Chem. 22,41 (1957)
 - 10) R. Greenwald u. M. Chaikovsky, J.Am.Chem.Soc. 47,2002 (1925)
 - 11) G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Lieb.Ann.Chem. 619,10 (1958)

- c) Natriumäthylat oder -methylat in Äthanol bzw. Methylalkohol.
 - d) Phenyl- oder Butyllithium²⁾ in Äther, Benzol oder THF.
 - e) Natriumhydroxid in Wasser¹²⁾ (für stabile Ylide).
- Die erforderlichen Phosphoniumsalze werden im Allgemeinen durch Quaternisierung von Triphenylphosphin mit Alkylhalogeniden erhalten.

2. Einige Reaktionen der Phosphinalkylene

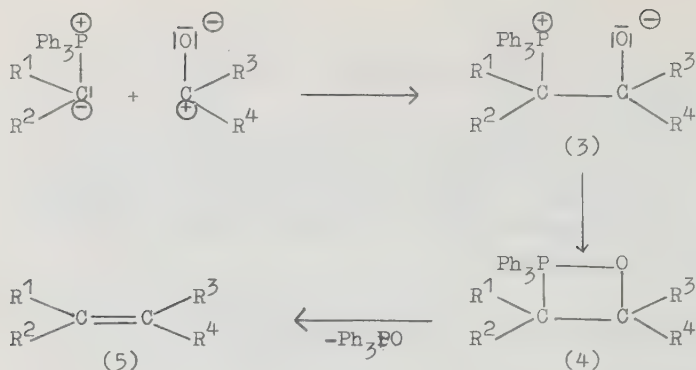
2.1. Die Wittig-Reaktion

Die Wittig-Reaktion führt zur Bildung eines Olefins aus einem Phosphinalkylen und einem Aldehyd bzw. Keton, unter Abspaltung von Phosphinoxid²⁾. Dabei bildet sich stets die Doppelbindung an der Stelle aus, an der ursprünglich die Carbonylgruppe war. Diese Carbonylolefinierung verläuft strukturspezifisch, während die klassische Olefinbildung durch Wasserabspaltung eine Reihe isomerer Verbindungen ergibt.

Der Mechanismus der Wittig-Reaktion läßt sich so verstehen, daß primär das Phosphinalkylen in der Ylidform mit der polarisierten Carbonylgruppe eines Aldehyds bzw. Ketons (unter Bildung des Phosphoniumbetains (3)) reagiert. Da der Phosphor befähigt ist pentavalent aufzutreten¹³⁾, entsteht ein Vierring-Übergangszustand (4), der in Phosphinoxid und Olefin (5) zerfällt.

12) O. Isler, *Helv.Chim.Acta.* 40,1242 (1957)

13) G. Wittig u. M. Rieber, *Lieb.Ann.Chem.* 562,187 (1949)

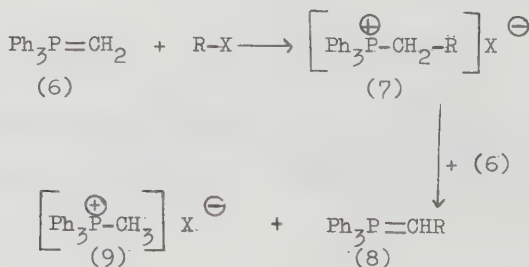


Man bekommt normalerweise ein Gemisch zweier cis-trans isomerer Olefine. Durch Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen lässt sich jedoch die Carbonylolefinierung sterisch beeinflussen.¹⁴⁾

2.2. Die Alkylierung

Auf Grund ihres basischen Charakters reagieren die Ylide leicht mit Alkylhalogeniden R-X¹³⁾¹⁵⁾.

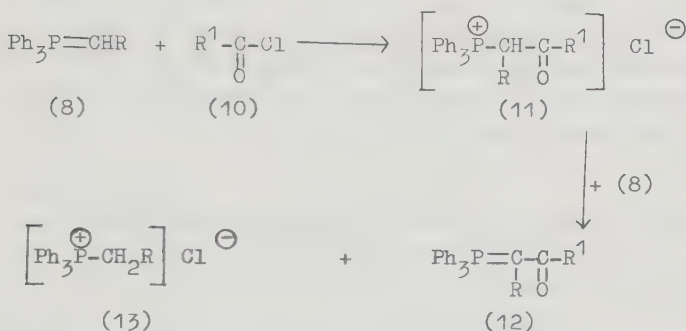
Primär bildet sich ein Phosphoniumsalz (7). Ist R elektronenziehend, reagiert dieses Salz mit einem zweiten Molekül Ylid unter Umylidierung weiter⁵⁾. Es entsteht ein alkyliertes Phosphoran (8) und das Phosphoniumsalz (9).



Die Alkylierung dient zur Darstellung von sonst schwer zugänglichen substituierten Yliden. Aus diesen wiederum kan man mittels einer Wittig-Reaktion substituierte Olefine darstellen.

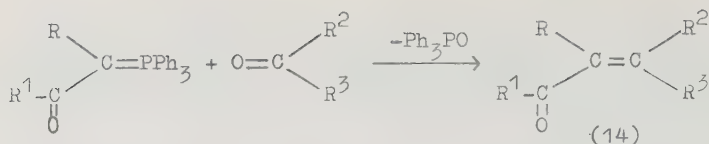
2.3. Die Acylierung

Phosphinalkylene (8) reagieren mit Säurechloriden (10) unter Umylidierung¹⁶⁾¹⁷⁾:



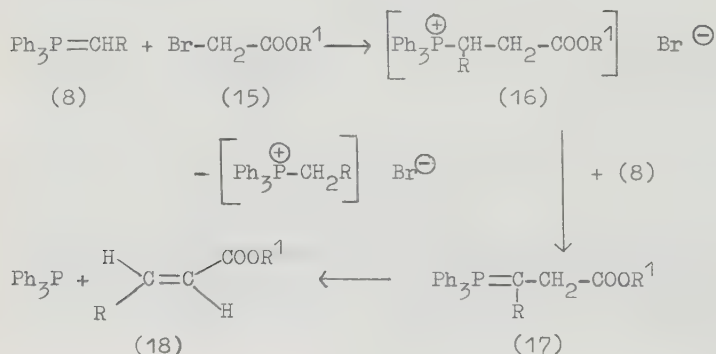
Die Acylylide (12) dienen als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen (14):

-
- 14) L.D. Bergelson u. M.M. Schemjakin, Ange.Chem. 76, 113 (1964)
 15) G. Wittig, H.D. Weigmann u. M. Schlosser, Chem.Ber. 94,676 (1961)
 16) H.J. Bestmann, Tetrahed. Letters, 4,7 (1960)
 17) H.J. Bestmann u. B. Arnason, Tetrahed.Letters, 455 (1961)



2.4. Die Umsetzung von Phosphinalkylenen mit α -Brom-essigsäureestern und α -Bromketonen

Die Reaktion verläuft unter Umylidierung des primär gebildeten Phosphoniumsalzes (16), wobei ein neues Phosphinalkylen (17) entsteht, das durch intermolekulare β -Eliminierung weiter zerfällt. Mit α -Bromessigsäureestern (15) erhält man α , β -ungesättigte Carbonsäureester (18) und Triphenylphosphin¹⁸⁾:



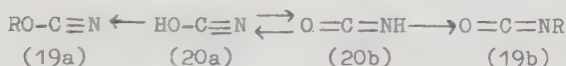
Die Reaktion mit α -Bromketonen, die analog verläuft, führt zu β -Acylacrylsäureestern¹⁹⁾.

18) H.J. Bestmann u. K. Rostock, Angew.Chem. 77,662 (1965)

19) H.J. Bestmann u. H. Schulz, Chem.Ber. 95,292 (1962)

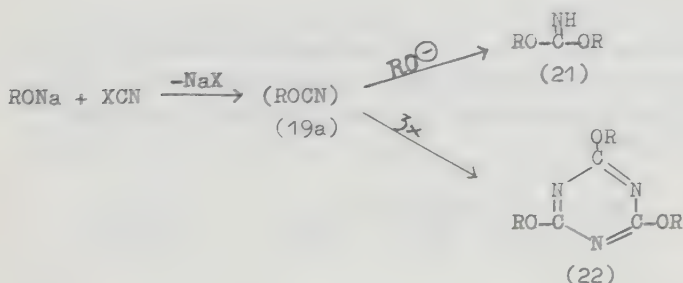
3. Eigenschaften und Darstellung der Cyansäureester

Die Darstellung der Cyansäureester (19a), d.h. über den Sauerstoff gebundene Verbindungen der Cyansäure, blieb lange Zeit ein ungelöstes Problem, da sich Cyansäure nur aus der Isoform (20b) zu Isocyanaten (19b) umsetzen läßt:



Bis 1960 galten die Ester der Cyansäure als nicht existent, trotz der Versuche von J. Nef²⁰⁾, A. Hantsch und L. Mai²¹⁾, diese Stoffklasse, ausgehend von Halogencyan mit überschüssigem Alkoholat bzw. Phenolat zu synthetisieren.

Die Reaktion bleibt unter diesen Umständen nicht auf der gewünschten Stufe stehen, weil der gebildete Cyanester (19a) mit dem im Überschuß vorhandenen Alkoholat weiterreagiert, wobei Kohlensäurediesterimid (21) und Cyanursäuretriarylester entstehen (22):



20) J.U. Nef, Lieb. Ann. Chem. 287, 310 (1895)

21) A. Hantsch u. L. Mai, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2466 (1895)

Vermeidet man einen Überschuß an Phenolat (durch langsames Zutropfen einer Base zur Lösung äquivalenter Mengen Phenol und Halogencyan) so gelingt es, eine Reihe von Cyansäureestern in guter Ausbeute darzustellen²²⁾.

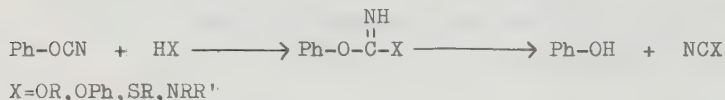
3.1. Reaktionen der Cyansäureester

Während sich Alkylcyanate leicht in die entsprechenden Isocyanate umlagern, tritt diese Isomerisierung bei Arylcyanaten nicht auf.

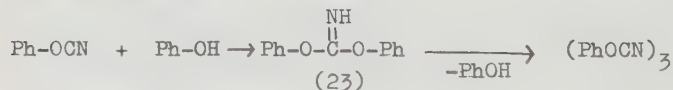
Das Kohlenstoffatom der OCN Gruppe ist wegen der beiden elektronegativen Nachbaratome stark elektrophil, sodaß sich nucleophile Reagentien schon unter milden Bedingungen addieren.

a) nucleophile Partner mit einem beweglichen Wasserstoffatom am C-, S- oder N-Atom.

Diese Reaktion, bei der der Cyansäureester als Cyan-gruppendonator wirkt, verläuft in folgender Weise:

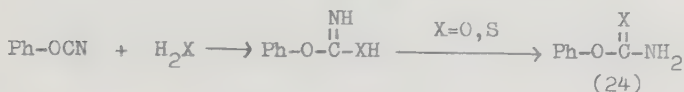


Phenole reagieren z.B. glatt in Anwesenheit einer Base und es entstehen die Iminokohlensäurebisarylester (23), die sich in der Hitze zu den Cyanursäuretriarylestern trimerisieren:



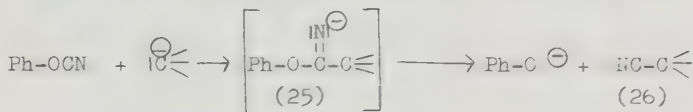
22) E. Grigat u. R. Pütter, Chem.Ber. 97,3011 (1964)

- b) Nucleophile Partner mit zwei beweglichen Wasserstoffatomen am C-, S- oder N-Atom:



Die Wasser Addition an Cyansäurearylestern erfolgt leicht in schwach saurer Lösung unter Bildung von Carbamidsäureestern (24).

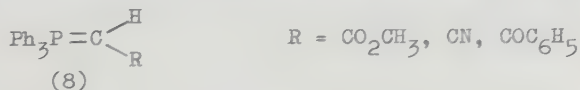
- c) Reaktionspartner mit nucleophilem Kohlenstoffatom:



Unter Knüpfung einer C-C Bindung werden hier Nitrile (26) gebildet, häufig unter direkter Cyangruppenübertragung, ohne daß (25) isoliert wird.

4. Cyanilierung von Phosphinalkylenen mit Cyansäureestern

Kurz nach Beginn der Versuche im Rahmen dieser Arbeit, erschien eine Publikation von D. Martin und H.J. Niclas²³⁾ über die Reaktionen von Cyansäurearylestern mit Phosphinalkylenen. Die Autoren hatten folgende Ylide (8):



23) D. Martin u. H.J. Niclas, Chem.Ber. 100,190 (1967)

Die Reaktion verläuft rasch und ohne Nebenprodukte; sie stellt die z.Zt. beste Darstellungsmethode für das Triphenylphosphincyanmethylen dar²⁴⁾²⁵⁾²⁶⁾.

Das Ylid fällt aus der benzolischen Lösung aus und kann nach wenigen Minuten abgesaugt werden. Das im Rückstand befindliche p-Kresol wird abdestilliert und als 3,5-Dinitrobenzoat identifiziert.

Im Infrarotspektrum des Triphenylphosphincyanmethylen tritt die sehr charakteristische Nitrilbande bei 2130 cm^{-1} auf. Die Schwingungen der $\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}$ Bindung erscheinen bei $1435, 1108, 998\text{ cm}^{-1}$.

Im NMR Spektrum erkennt man zwischen $1,9$ und $2,7\tau$ die Signale der aromatischen Protonen und bei $8,42\tau$ das Proton am α -Kohlenstoffatom. Die erwartete Dublettaufspaltung dieses Signals, auf Grund der Kopplung mit dem Phosphor, läßt sich erst bei tieferer Temperatur beobachten²⁷⁾.

Ein doppelter Überschuß an Cyansäureester führt unter diesen Bedingungen weder zu einer Ausbeuteverbesserung, noch zu einer doppelten Cyanilierung. In diesem Fall erhält man im Rückstand eine große Menge an Kohlensäurediesterimid, das aus dem im Überschuß vorhandenen Cyanester und dem abgespaltenen Kresol entsteht. Im IR Spektrum tritt die für diese Stoffklasse charakteristische Bande bei $5,9\mu$ auf²²⁾.

Triphenylphosphindicyanmethylen wird nicht gebildet. Von den weiteren Nebenprodukten, die bei der Umsetzung von DMSO von D. Martin u. H. Niclas gefunden wurden²³⁾, läßt sich ebenfalls kein einziger Vertreter isolieren.

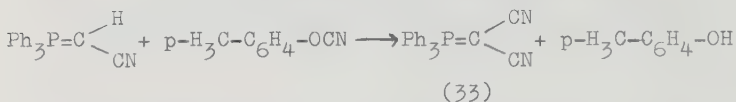
24) G. Schiemenz u. H. Engelhard, Chem.Ber. 94,578 (1961)

25) Nivikov u. Shcekhgeimer, Izv.Akad.Nouk SSR, Otd. Khim.Nouk 2061 (1960)

26) J.D.Mc Clure, Tetrahed.Letters, N.25,2407-2410 (1967)

27) H.J. Bestmann, J.P.Snyder, J.Am.Chem.Soc. 89,3936 (1967)

Läßt man dagegen ein Mol Cyanester auf ein Mol des reinen Triphenylphosphincyanmethylen in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur einwirken, so erhält man in 30%iger Ausbeute das Triphenylphosphindicyanmethylen (33):



4.1. Cyanilierung von am α -C-Atom substituierten Phosphinalkylenen

Die Cyanilierungsreaktion läßt sich auch auf stabile und instabile, am α -C-Atom substituierte Phosphinalkylene, übertragen:



Tabelle 1, α -substituierte Cyanmethylen triphenylphosphorane $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{R} \end{matrix}$ aus Triphenylphosphinalkylenen $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$ und 4-Methylphenylcyanat $\text{p-H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$.

Nr.	R in $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$	Ausbeute in %	Fp. in °C
(34)	H_3C	60	173
(35)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_2$	40	120
(36)	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4$	30	87-88
(37)	C_6H_5	85	206
(38)	CO_2CH_3	65	210-212

Bei allen diesen Reaktionen erhält man die beste Ausbeute, wenn man die benzolische Lösung des Ylids mit Eiswasser kühlt und den Cyansäureester sehr rasch hinzufügt. Dadurch wird die Nebenreaktion (Phosphinalkylene als Basen katalysieren diese Reaktion), die Bildung von Kohlensäurediesterimid, verhindert. Die gebildeten Cyanylide sind relativ gut in Benzol löslich. Daher zieht man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und kristallisiert den Rückstand um.

Die Verbindungen (35) und (36) hinterbleiben als ölige Masse; durch Verreiben mit kaltem Äther erhält man kristalline Produkte.

Nur beim Triphenylphosphincyanmethylen (37) wird die Ausbeute durch einen Überschuß an Cyansäureester erhöht.

Eine zweite Fraktion der Cyanylide kann erhalten werden, wenn man den benzolischen Rückstand mit verdünnter Salzsäure extrahiert. Dabei bilden sich aus den Cyanyliden die entsprechenden Phosphoniumchloride:



Diese kann man aus der wässrigen Phase mit Methylenchlorid extrahieren und durch umfällen mit Äther reinigen. Beim Schütteln der CHCl_3 Lösung der Salze mit 2N NaOH erhält man die entsprechenden Cyanylide zurück.

Sämtliche Verbindungen (34)–(38) sind im Gegensatz zum unsubstituierten Triphenylphosphincyanmethylen intensiv gelb gefärbt.

Das Triphenylphosphin-phenylcyanmethylen ist am beständigsten; die anderen Vertreter dieser Reihe sind

feuchtigkeitsempfindlich und zersetzen sich beim Stehen an der Luft unter Dunkelfärbung.

Beim Vergleich der IR Spektren der substituierten Triphenylphosphincyanmethylen stellt man eine leichte Verschiebung der CN Absorptionsfrequenz nach höheren Wellenzahlen mit zunehmendem elektronenziehenden Charakter der Substituenten R fest.

So erscheint die Nitrilgruppe bei den alkylsubstituierten Cyanyliden bei 2130 cm^{-1} und beim α -Cyano- α -carbomethoxy-methylentriphenylphosphoran bei 2175 cm^{-1} .

Die Lage der P-C Banden bei 1440 , 1110 und 1000 cm^{-1} bleibt unverändert.

Diese relativ langwellige CN Absorption zwischen 2130 und 2175 cm^{-1} (in der Literatur werden Werte von 2232 - 2248 cm^{-1} für konjugierte Nitrile angegeben²⁸⁾ deutet auf eine Mesomerie hin,

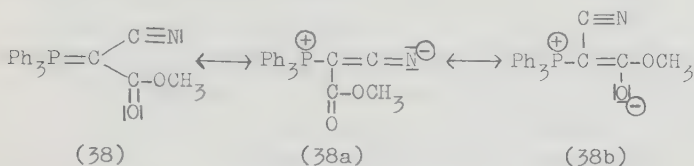


wodurch der Bindungsgrad der CN Gruppe herabgesetzt wird. Die Mesomerie wird durch Elektronen-ziehende bzw. -delokalisierende Substituenten R wie in (37) und (38) teilweise aufgehoben; dadurch tritt die Nitrilbande bei höherer Frequenz auf.

Während bei den Phosphinacylalkylenen die CO Gruppe bei $6,5$ - $6,7\text{ }\mu$ absorbiert⁸⁾⁹⁾, erscheint sie beim α -Cyano- α -carbomethoxy-methylentriphenylphosphoran (38) nach $6,1\text{ }\mu$ verschoben.

28) L. Bellamy, IR Spectra of Complex Molecules, New York 1958

Diese Verschiebung lässt sich dadurch erklären, daß die CO Bindung in (38) mehr Doppelbindungscharakter besitzt als in (2b), da die negative Ladung auch auf den Stickstoff verteilt werden kann:



In der mesomeren Struktur (38b) verliert die C-C Bindung ihren ausschließlichen Einfachbindungscharakter und man sollte die Rotameren (38b I) und (38b II) durch die Kernresonanz nachweisen können²⁹⁾:

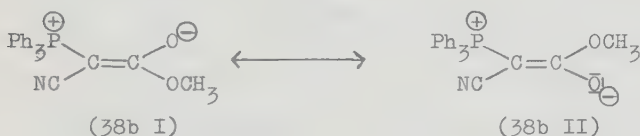
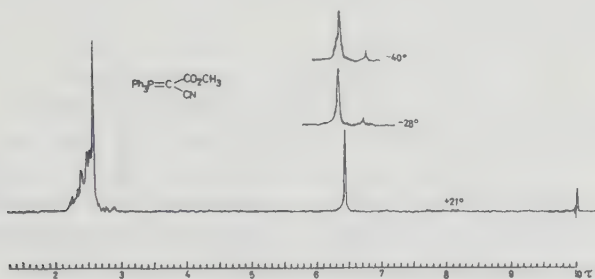


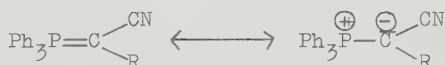
Abb. 1 Temperaturabhängigkeit des OCH₃ Signals von Ph₃P=C-CO₂CH₃ in CDCl₃ und TMS als innerer Standard.



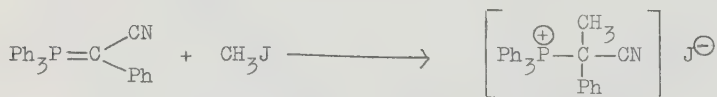
29) H.J. Bestmann, G. Joachim, I. Lengyel, J.F.M. Oth, R. Merenyi u. H. Weitkamp, T.L. 3355 (1966)

Das bei Raumtemperatur scharfe Singulett der OCH_3 Protonen bei 6,42 τ , spaltet bei -28°C in zwei Signale bei 6,30 und 6,70 τ , im Verhältnis 10:1 auf. Deren Lage verändert sich bei -36°C bzw. -40°C nicht mehr.

Das bei tiefem Feld liegende Singulett wird dem Rotameren (38b I) zugeordnet³⁰⁾, wegen der geringeren Abschirmung der OCH_3 Protonen durch die Phenylreste der Ph_3P Gruppe. Aus elektrostatischen Gründen ist (38b I) bevorzugt, so daß es im Gleichgewicht stark überwiegt. Hinweise für die Ylen-Ylid-Mesomerie in Cyanyliden sind:

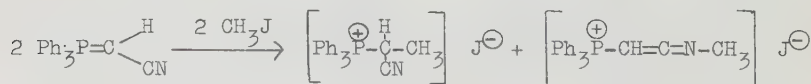


die glatt verlaufende Wittig-Olefinierung, und die HCl Anlagerung zu den Cyanphosphoniumchloriden. (S. 15 u. S. 24). Mit Methyljodid wird Triphenylphosphin-phenylcyanmethylen in das C-alkylierte Produkt umgewandelt:



Aus dem unsubstituierten Cyanylid und Methyljodid erhält man kein einheitliches Salz.

Neben einer C-Alkylierung scheint eine N-Methylierung einherzugehen:



Im NMR Spektrum des Methylierungsproduktes tritt neben dem Quartett der $\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}-\text{CH}_2$ Protonen, ein Singulett auf, welches der $\text{N}-\text{CH}_3$ Gruppe zugeordnet wird.

Verwendet man als Alkylierungsmittel das Triäthyl-oxoni-
umtetrafluoroborat³¹⁾, so kann man in guter Ausbeute das
Phosphoniumsalz (39) isolieren, dessen Struktur aus dem
NMR Spektrum und der Elementaranalyse hervorgeht:

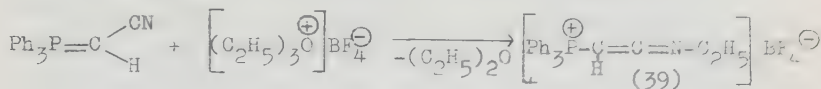
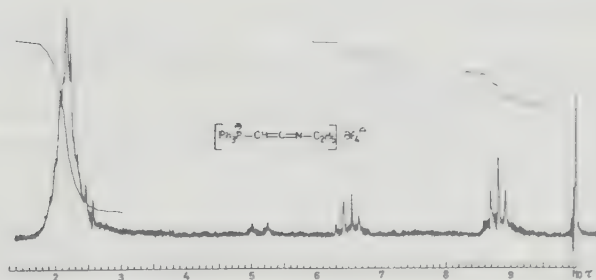


Abb. 2 ^1H -NMR Spektrum von (39) in CDCl_3 und TMS als innerer Standard



Im Kernresonanzspektrum von (39) erkennt man das Dublett des α -Protons, das Triplet der Methyl- und das Quartett der Methylengruppe. Im Falle einer C-Alkylierung sollte letztere durch den Phosphor und das α -Wasserstoffatom zusätzlich aufgespalten sein.

Der Versuch, aus dem Salz (39) mit Natriumamid das entsprechende Ylid zu synthetisieren, mißlang.

Ein interessantes Verhalten zeigt das α -Phenyl- α -cyan-triphenylphosphoniumchlorid. Es ist so stark sauer, daß es bereits im destillierten Wasser unter Gelbfärbung in das entsprechende Ylid übergeht. Dies ist ein besonders

31) H.J. Bestmann, R. Saalfrank u. J.P. Snyder, Angew. Chem. 81, 227 (1969)

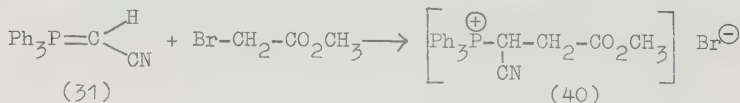
ausgeprägtes Beispiel für das Säure-Base Gleichgewicht zwischen Phosphoniumsalzen und Phosphinalkylenen. Das α -Methyl- α -cyantriphenylphosphoniumchlorid dagegen bedarf einer stärkeren Base, um ins Ylid übergeführt zu werden.

Charakteristisch für die IR Spektren der Cyanphosphoniumsalze sind die P-C Schwingungen bei 7 und 9 μ und das Fehlen der CN Bande. Für diese Erscheinung, die bei Nitrilen mit elektronegativen Gruppen auftritt, gibt es in der Literatur³²⁾ weitere Beispiele.

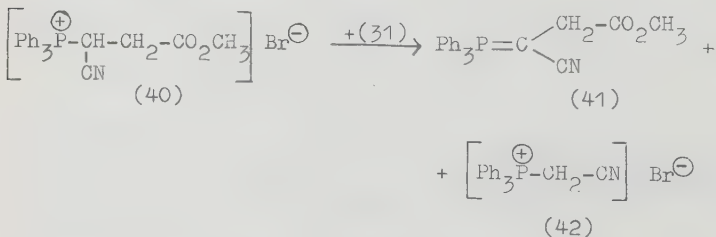
4.2. Reaktionen der Cyanylide

4.2.1. Umsetzung von Triphenylphosphincyanmethylen mit α -Bromessigsäuremethylester

Triphenylphosphincyanmethylen und α -Bromessigsäuremethylester reagieren primär unter Bildung des Phosphoniumsalzes (40):



Überschüssiges Ylid (31) und das Phosphoniumsalz (40) reagieren unter Umylidierung zu dem neuen Ylid (41) und dem Phosphoniumsalz (42):



32) Kitson u. Griffith, Analyt.Chem. 24,334 (1952)

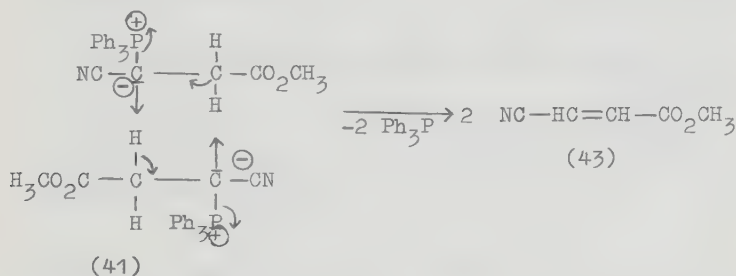
Nach dem Absaugen des aus der benzolischen Lösung ausgefallenen Salzes (42)²⁴⁾ wird das Lösungsmittel abgezogen und das Triphenylphosphin-1-cyano-2-carbomethoxyäthyliden aus Essigester umkristallisiert.

Im IR Spektrum von (41) tritt die Nitrilbande wie beim Ausgangsyldid (31) bei 2130 cm^{-1} auf. Die Carbonylfunktion absorbiert bei 1730 cm^{-1} . Sie ist nicht nach niedrigeren Frequenzen verschoben, wie im α -carbomethoxy- α -cyano-methylentriphenylphosphoran (38), weil hier die Methylengruppe am α -Kohlenstoffatom die Verteilung der negativen Ladung auf die CO Gruppe verhindert.

4.2.2. Pyrolyse von Triphenylphosphin-1-cyano-2-carbomethoxyäthyliden

Die Wasserstoffatome in β -Stellung zum Phosphoratom in (41) sind durch die Estergruppe aktiviert.

Trotz der Abschwächung der Basizität des Ylids durch die Nitrilgruppe, zerfällt es durch intermolekulare β -Eliminierung¹⁸⁾ zum β -Cyanacrylsäuremethylester (43) in 75%iger Ausbeute:



Dazu wird das Ylid bis 170°C am Wasserstrahlvakuum im Kugelrohr pyrolysiert, wobei das Reaktionsprodukt zusammen mit dem Triphenylphosphin übergeht.

Der Siedepunkt der so dargestellten Verbindung stimmt nach nochmaliger Destillation gut mit dem in der Literatur angegebenen überein³³⁾.

Das IR und NMR Spektrum geben Aufschluß über den Anteil der entstandenen cis- bzw. trans-Isomeren.

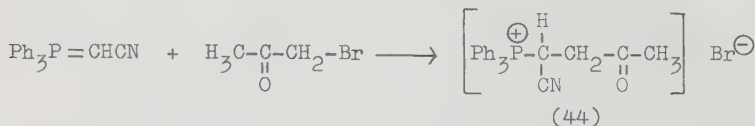
Die starke Absorption im IR Spektrum bei 965 cm^{-1} ist charakteristisch für die Transverbindung³³⁾.

Im NMR Spektrum erscheinen die olefinischen Protonen zwischen 3 und 4 τ ; man erkennt acht Peaks (vier Dublette, 2 AB Systeme), die man den beiden cis-trans-Isomeren zuschreibt.

Die Kopplungskonstante für die trans-Verbindung beträgt $J_{\text{H-H}} = 16,5\text{ Hz}$, die der cis-Verbindung $J_{\text{H-H}} = 12\text{ Hz}$. Aus der Integration schließt man auf ein deutliches Überwiegen der trans-Komponente (80% trans- und 20% cis-Anteil). Die bisher beste Methode zur Darstellung von Trans-Cyanacrylsäuremethylester ist die von C.K. Sauers³³⁾, ausgehend von β -Chlor-acrylsäuremethylester und Blausäure, unter Abspaltung von HCl. Die Ausbeute beträgt 32%, wobei eine geringe Menge des cis-Isomeren mitentsteht.

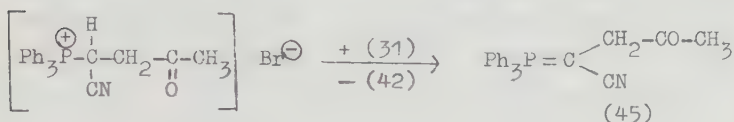
4.2.3. Umsetzung von Triphenylphosphincyanmethylen mit α -Bromaceton

Läßt man zur kochenden Lösung von 2 Mol Triphenylphosphincyanmethylen in Toluol langsam 1 Mol Bromaceton tropfen, so reagiert das primär entstandene Phosphoniumsalz (44)

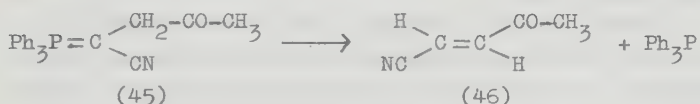


33) C.K. Sauers u. R.J. Cotter, J.Org.Chem. 26,6 (1961)

sofort mit einem weiteren Mol Cyanylid zum α -Cyano- α -acetonmethylentriphenylphosphoran (45)



und dem Phosphoniumsalz (42), das nach dreistündiger Reaktionszeit in quantitativer Ausbeute ausfällt. Nach dem Absaugen des Salzes wird die Lösung vierzig Stunden lang am Rückfluß erhitzt, wobei das Cyanylid (45) unter β -Eliminierung in Triphenylphosphin und β -Acetylacrylsäurenitril (46) zerfällt¹⁹⁾:



Das Phosphin wird mit Methyljodid als Methyl-triphenylphosphoniumjodid gefällt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes erhält man das β -Acetylacrylsäurenitril³⁴⁾ in 24%iger Ausbeute.

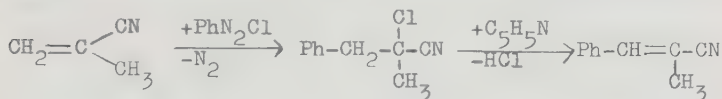
Die geringe Ausbeute ist auf die polymerisierende Wirkung des Triphenylphosphins zurückzuführen. Dieselbe dürfte auch der Grund für das Mißlingen der Darstellung homologer Verbindungen sein.

Daß sich ausschließlich die trans-Verbindung bildet, ergibt sich aus der intensiven IR Absorption bei 965 cm^{-1} und aus den zwei bei 3,03 und 3,72 zentrierten Dubletts ($J_{\text{H-H}} = 16\text{ Hz}$) im NMR Spektrum.

Die physikalischen Daten der auf diesem Weg gewonnenen Verbindung stimmen mit den von R. Benson und A. Pohland³⁴⁾

34) W.R. Benson u. A.E. Pohland, J.Org.Chem. 29(2), 391 (1964)

Die bisher bekannten Synthesen gehen von α -Methylzimtsäure³⁵⁾ über das Chlorid und Säureamid, bzw. von α -Methyl-acrylsäurenitril³⁶⁾ mit Phenyl diazoniumchlorid aus:

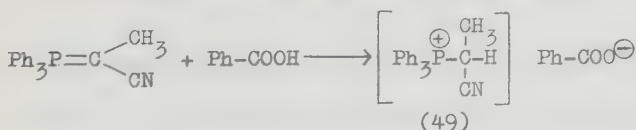


Im IR Spektrum der Verbindung (48) erkennt man die Nitril- und die C=C Valenzschwingung bei 2210 bzw. 1620 cm^{-1} , während das Kernresonanzspektrum das erwartete Verhältnis von 5:1:3 für die phenylischen Protonen bei 2,71 τ , das olefinische Wasserstoffatom bei 2,89 τ und die Methylgruppe bei 7,94 τ aufweist.

Mit Ketonen tritt keine Reaktion ein.

Bei der Umsetzung von Triphenylphosphin-methylcyanmethylen mit Benzophenon werden selbst unter forcierten Bedingungen (man verschmolz³⁷⁾ die Komponenten zehn Stunden lang bei 150° C) die Ausgangsstoffe isoliert.

Beim Versuch, die Wittig-Reaktion durch einen Zusatz von Benzoesäure zu katalysieren³⁸⁾, wurde eine geringe Menge eines bei 105-108°C schmelzenden Stoffes erhalten, der sich als das Phosphoniumbenzoat (49) erwies:



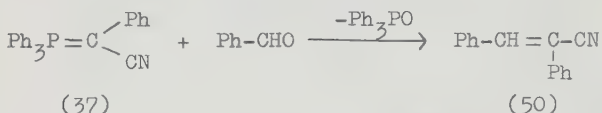
4.2.5. Umsetzung von Triphenylphosphin-phenylcyanmethylen mit Benzaldehyd in der Schmelze

Bei Durchführung dieser Reaktion in Toluol und nach 48 stündigem Kochen der Lösung der Reaktanten, erhält man nur geringe Mengen des Wittig-Produktes. Wird jedoch

37) G. Fodor u. D.M. Tömösközi, Tetrahed.Letters 579 (1961)

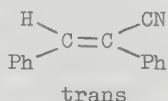
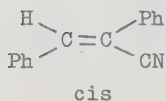
38) C. Ruchardt, P. Pause, S. Eichler, Chem.Ber. 100,1144 (1967)

das Gemisch von ein Mol Cyanylid (37) mit zwei bis drei Mol Benzaldehyd sieben Stunden lang bei 150°C in Schmelze gehalten, entsteht das α -Phenylzimtsäurenitril (50) in 75%iger Ausbeute:



Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt mit wenig Äther versetzt, wobei nicht umgesetztes Ylid zurückbleibt und das Nitril, sowie noch vorhandener Benzaldehyd und teilweise das Phosphinoxid in Lösung gehen. Nach zweimaliger Destillation erhält man eine weiche Masse, die bei 90°/0,1 übergeht und aus einem cis, trans-Gemisch besteht.

Durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol kann man die Isomeren trennen. Die feste cis-Form fällt in 30%iger



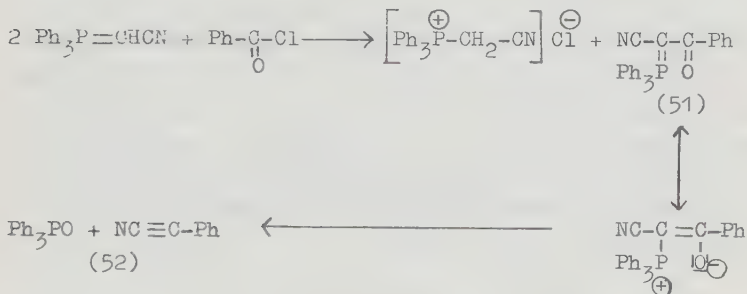
Ausbeute kristallin aus und weist einen Schmelzpunkt von 85°C auf³⁵⁾.

Die trans-Verbindung wird durch abdestillieren des Alkohols gewonnen. Sie läßt sich nicht zur Kristallisation bringen und hinterbleibt als weiche, farblose Masse.

4.2.6. Umsetzung von Triphenylphosphincyanmethylen mit Säurechloriden

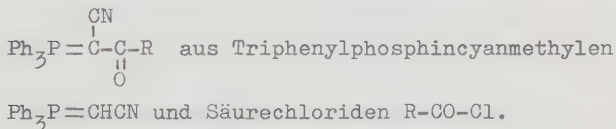
Die Umsetzung des unsubstituierten Cyanylids mit Säurechloriden ist schon von S.T. Gough und S. Trippett be-

schrieben³⁹⁾. Die Autoren ließen 2 Mol Triphenylphosphincyanmethylen auf 1 Mol Benzolchlorid einwirken und erhielten unter Umylidierung ein acyliertes Ylid (51), welches sich in 85%iger Ausbeute zum Acetylderivat (52) pyrolysisieren ließ:



Im Verlauf unserer Arbeit setzten wir das Triphenylphosphincyanmethylen mit Phenylelessigsäurechlorid, Diphenylelessigsäurechlorid und Acetylchlorid um.

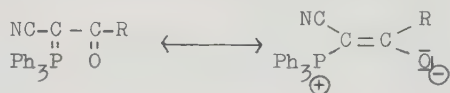
Tabelle 2 α -Acyl- α -cyanmethylen triphenylphosphorane



Nr.	R in $\text{Ph}_3\text{P}=\overset{\text{CN}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}$	Ausbeute in %	Fp. in °C
(53)	CH_3	80	205
(54)	PhCH_2	80	170
(55)	Ph_2CH	70	223

39) S.T.D. Gough u. S. Trippett, J.Chem.Soc. 2333 (1962)

Die IR Spektren der acylierten Cyanylide weisen die Absorption der Nitrilbande bei 2175 cm^{-1} und die der CO Gruppe zwischen 1580 und 1590 cm^{-1} auf. Die starke Verschiebung beruht auf folgender Mesomerie:



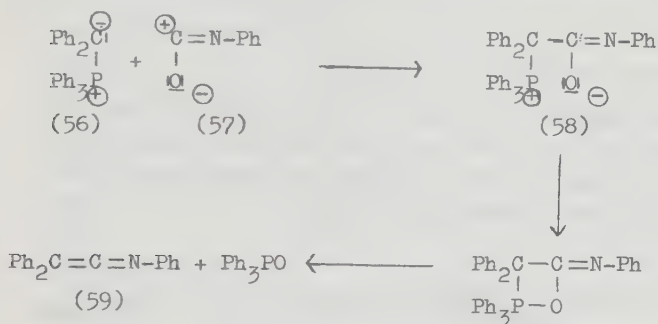
Die Verbindungen (53), (54) und (55) sind sehr beständig; ihre Pyrolyse gelingt nur in schlechter Ausbeute. Sie lassen sich zwischen 240 und 280°C glatt destillieren. Die in geringer Menge gebildeten Acetylene sind auf IR-spektroskopischem Wege nachzuweisen.

5. Reaktionen von Triphenylphosphinalkylenen mit Methyl- und Phenyl-isothiocyanat

Das Verhalten der den Cyansäureestern isomeren Isocyanate, gegenüber Triphenylphosphinalkylenen wurde von H. Staudinger und J. Meyer, sowie S. Trippett und D.M. Walker eingehend untersucht⁴⁰⁾⁴¹⁾.

Erstere erhielten bei der Umsetzung von Diphenyl-methylentriphenylphosphoran (56) mit Phenylisocyanat (57) in siedendem Benzol das Diphenylketen-phenylimid (59) und Phosphinoxid.

Als Zwischenstufe dieser typischen Wittig-Reaktion muß das nicht isolierte Betain (58) angenommen werden:

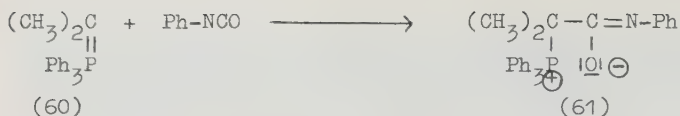


Trippett und Walker zeigten, daß bei der Wahl anderer Ylide drei verschiedene Produkte erhalten werden können.

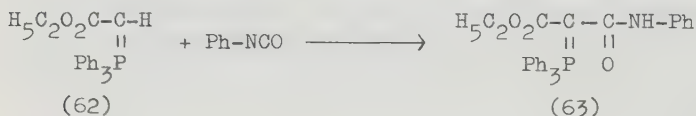
So läßt sich bei der Reaktion von Phenylisocyanat mit Isopropyliden-triphenylphosphoran (60) das Betain (61) isolieren:

40) H. Staudinger u. J. Meyer, Chem.Ber. 53,72 (1920)

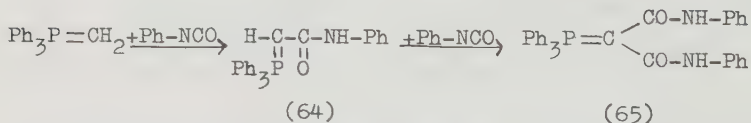
41) S. Trippett u. D.M. Walker, J.Chem.Soc. 3874 (1959)



Befindet sich am α -Kohlenstoffatom des Ylids noch ein Wasserstoffatom, wie z.B. beim Carboäthoxy-methylentriphenylphosphoran (62), so stabilisiert sich das primär gebildete Betain, unter Wanderung des Protons zum Stickstoff, zu einem neuen Ylid (63):



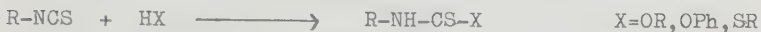
Schließlich reagiert das primär aus Methylentriphenylphosphoran und Phenylisocyanat hervorgehende Ylid (64) mit einem zweiten Mol Phenylsenföl zum Bis-(phenylcarbamoyl)-methylentriphenylphosphoran (65):



Auf Grund der ähnlichen, wenngleich in ihrer Reaktivität unterschiedlichen, chemischen Eigenschaften von Isocyanaten und Isothiocyanaten, war es von Interesse die Reaktion letzterer mit Phosphinalkylenen zu untersuchen.

5.1. Einige Reaktionen der Isothiocyansäureester

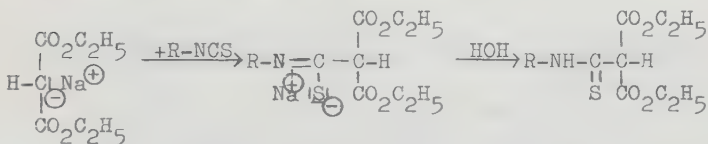
Die meisten Reaktionen der Isothiocyanate erfolgen mit Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, wie beispielsweise Alkohole⁴²⁾, Phenole und Mercaptane⁴³⁾, wobei eine Protonenverschiebung zum Stickstoff der Isocyanatgruppe stattfindet:



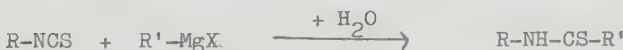
Die Anlagerung wird wesentlich erleichtert, wenn man die Senföle mit Alkoholaten bzw. Mercaptiden umsetzt.

Aus der Vielzahl der Reaktionen der Isothiocyanate mit nucleophilen Verbindungen sei erwähnt:

- a) Die Addition von Verbindungen mit aktiver Methylengruppe, z.B. von Malonester, unter Bildung von Carbäthoxi-äthylmalonsäuretioamiden⁴⁴⁾:



- b) Die Umsetzung mit Grignard-Verbindungen:



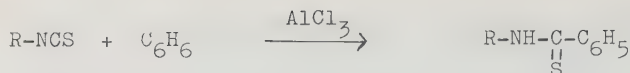
- c) Die Bildung von Thiocarbonsäureamiden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Friedel-Crafts Bedingungen⁴⁵⁾:

42) A.W. Hofmann, Chem.Ber. 2,120 (1869)

43) E. Fromm u. M. Bloch, Chem.Ber. 32,2213 (1899)

44) D.E. Worrall, J.Am.Chem.Soc. 50,1456 (1928)

45) A. Friedmann u. L. Gattermann, Chem.Ber. 25,3525 (1892)



6. Präparative Befunde bei der Reaktion von Triphenylphosphinalkylenen mit Methyl- bzw. Phenyl-isothiocyanat

Die für diese Umsetzungen verwendeten Phosphinalkylene wurden nach der Natriumamidmethode¹¹⁾ dargestellt und in abs. Benzol mit den entsprechenden Senfölen versetzt. Der Versuch das Diphenyl-methylentriphenylphosphoran⁴⁶⁾ mit Phenylisothiocyanat zur Reaktion zu bringen, in der Erwartung das Diphenyl-keten-phenylimid, in Analogie zur oben erwähnten Arbeit von Staudinger und Meyer⁴⁰⁾, zu isolieren, scheiterte an der Trägheit des eingesetzten Ylids. Es konnten nach zweitägigem Kochen der Reaktanten in Toluol nur die Ausgangsprodukte isoliert werden.

6.1. Umsetzung von Äthyliden-triphenylphosphoran mit Phenylisothiocyanat

Beim Versetzen der benzolischen Lösung des Ylids mit einer äquimolekularen Menge Phenylsenföl tritt schon nach den ersten Tropfen eine Dunkelfärbung des Gemisches ein. Gegen Ende der Reaktion hellt sich die Lösung wieder auf und es fällt ein dunkles Öl aus, das nach dem Abziehen des Lösungsmittels so lange mit Äther verrieben wird, bis sich ein gelbes Pulver abscheidet. Man kann es durch Umkristallisieren aus sehr wenig Alkohol weiter reinigen. Die so gewonnenen, farblosen Kristalle schmelzen zwischen 135 und 140°C und die Analyse weist auf ein 1:1 Addukt von Ylid und Senföl hin.

46) L. Horner u. E. Lingnau, Lieb. Ann. Chem. 591, 137 (1955)

Den Beweis, daß die aus Äthyliden-triphenylphosphoran und Phenylsenföf gewonnene Verbindung in der Betainstruktur (66) vorliegt, liefert das NMR Spektrum:

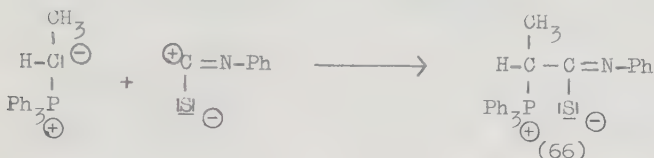
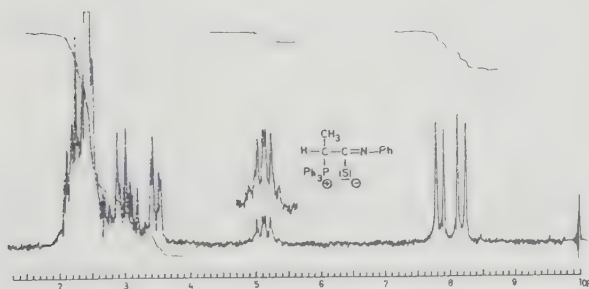


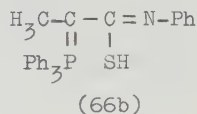
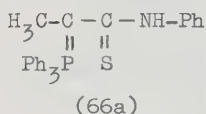
Abb. 3 ^1H -NMR Spektrum des α -(1-Phenyl-S $^{\ominus}$ -thioimidat)- α -methyl-Triphenylphosphoniumbetains (66) in CDCl_3 und TMS als innerer Standard



Die Methylgruppe erscheint zentriert bei 8,01 τ als Quartett, durch den Phosphor und das α -ständige Wasserstoffatom mit einer Kopplungskonstante von $J_{\text{P-H}} = 20$ Hz bzw. $J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz aufgespalten. Das α -Proton erkennt man als Multiplett bei 5,1 τ . Sehr charakteristisch sind

die bei höherem Feld auftretenden Signale (bei 3,4 bzw. 3,52 τ) für die orthoständigen Protonen der C=N-Ph Gruppierung⁴⁷⁾.

Befände sich das Wasserstoffatom am Stickstoff (66a) bzw. am Schwefelatom (66b)



müßte die Methylgruppe als Dublett auftreten.

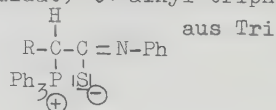
Für das Betain wird eine Mesomerie zwischen den Strukturen (66I) und (66II) angenommen:



Die Tatsache, daß mit Methyljodid ein schwefelalkyliertes Produkt erhalten wird, läßt darauf schließen, daß (66I) bevorzugt ist.

In derselben Weise wie das Äthyliden-triphenylphosphoran reagiert auch das Triphenylphosphin-n-butyliden mit Phenylisothiocyanat:

Tabelle 3 α -(N-Phenyl-S⁻thioimidat)- α -alkyl-triphenylphosphoniumbetaine



phenylphosphinalkylenen $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$ und Phenyl-

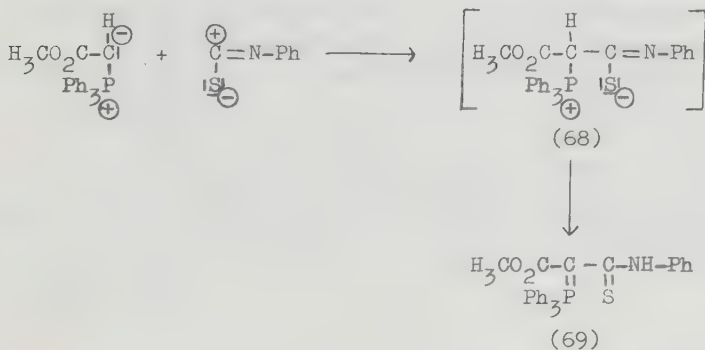
47) Dissertation R. Kunstmann, Univ. Erlangen (1968)

isothiocyanat $\text{Ph-N}=\text{C}=\text{S}$

Nr.	R in $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$	Ausbeute in %	Fp. in °C
(66)	CH_3	78	135-140
(67)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2$	71	153-155

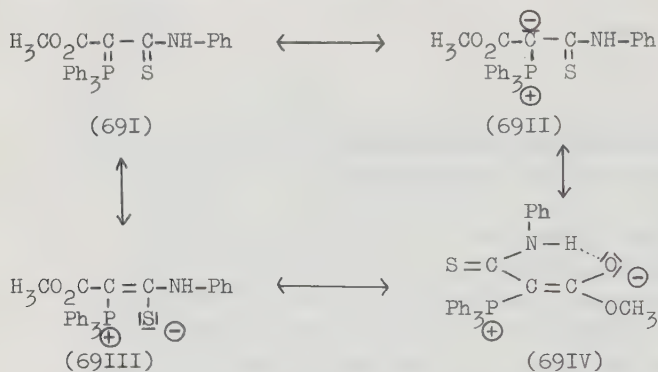
6.2. Umsetzung von Methoxycarbonyl-methylentriphenylphosphoran mit Phenylisothiocyanat

Läßt man das stabile Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen mit Phenylsenföhl in Benzol bei Raumtemperatur reagieren, so wird erwartungsgemäß das primäre Additionsprodukt (68) nicht isoliert. Die elektronenziehende Wirkung der Carboxylgruppe bewirkt eine Lockerung des in α -Stellung zum Phosphor stehenden Wasserstoffatoms und dessen Wanderung zum Stickstoff. Nach dem Abziehen des Benzols und Umfällen des Rückstandes aus $\text{CHCl}_3/\text{Äther}$, erhält man das neue Ylid (69) in 85%iger Ausbeute:



Den eindeutigen Beweis für die Struktur (69) liefert das Kernresonanzspektrum, in welchem neben den aromatischen Protonen zwischen 1,6 und 3,5 τ das Singulett der Methylgruppe bei 7,02 τ und das relativ scharfe Signal des NH Protons bei -2,44 τ erscheinen.

Das α -Carbomethoxy- α -(N-Phenylthiocarbamoyl)-methylentriphenylphosphoran (69) kann durch folgende mesomeren Strukturen beschrieben werden:



Die chelatartige (69IV) Struktur trägt, wegen der energetisch günstigen Bindungsverhältnisse im sechsgliedrigen Ring mit einer Wasserstoffbrückenbindung, am meisten zur Mesomerie bei. Das geht aus dem IR und aus dem Kernresonanzspektrum bei tiefer Temperatur hervor.

Die Carbonylbande im Infrarotspektrum ist stark verschoben und erscheint bei $6,15\mu$, wodurch die Delokalisierung der negativen Ladung auf den Sauerstoff bewiesen wird. Daß dieser Effekt durch die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung mit dem NH Proton verstärkt wird, ist einleuchtend.

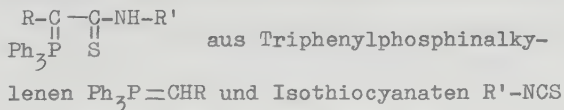
Die Lage des NH Protons in der Verbindung (69) bleibt bei -30°C unverändert, ohne eine Verbreiterung des Signals aufzuweisen. Dagegen erscheint ein am Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom in der Regel durch Veränderung der Temperatur bei verschiedenen Feldstärken⁴⁸⁾. Dies deutet darauf hin, daß in der Chelatstruktur (69 IV) der Wasserstoff durch Brückenbindung seine Beweglichkeit verliert.

Auf Grund der stabilen Struktur (69IV) läßt sich durch Temperaturabhängige NMR Spektroskopie auch kein Rotamer (69IVa) nachweisen²⁹⁾:



Im Bereich zwischen -29° und $+24^{\circ}\text{C}$ erscheint das OCH_3 Signal als scharfes Singulett. In der gleichen Weise wie das Triphenylphosphin-carbomethoximethylen reagiert mit Senfölen eine Reihe von Yliden:

Tabelle 4 Thiocarbamoyl-methylentriphenylphosphorane



48) H. Suhr, Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie. Springer Verlag, Heidelberg 1965

Nr. R in $\text{Ph}_3\text{P CHR}=\text{R}'$ in $\text{R}'\text{-NCS}$ Ausbeute in % Fp. in $^{\circ}\text{C}$

(69)	CO_2CH_3	Ph	85	175
(70)	Ph	Ph	80	139-141
(71)	H	Ph	85	203
(72)	H	CH_3	80	203
(73)	Ph	CH_3	75	153

Die neuen Phosphorane (69)-(73) werden je nach Beschaffenheit des Endproduktes aufgearbeitet. Während die Ylide (70) und (72) aus der benzolischen Lösung nach wenigen Minuten auskristallisieren und nach dem Umfällen aus Chloroform/Äther analysenrein erhalten werden, bleibt die Verbindung (73) in Benzol gelöst und (71) fällt als dunkles Öl an.

(73) gewinnt man durch Einengen des Lösungsmittels und Fällern mit dem gleichen Volumen Petroläther. Das harzige Öl von α -(N-Phenylthiocarbamoyl)-methylentriphenylphosphoran (71) wird über Nacht in Benzol kräftig gerührt, wobei es kristallisiert.

6.3. Eigenschaften und Struktur der N-substituierten Thiocarbamoyl-methylentriphenylphosphorane

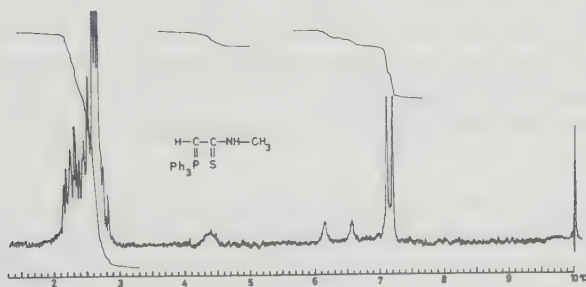
Die IR Spektren dieser Verbindungen zeigen die für die $\text{Ph}_3\text{P-C}$ Bindung charakteristischen Banden bei 7,9 und 10μ .

Eine Lokalisierung der CS Absorption in der NCS Gruppierung ist aber nicht möglich, wegen der Kopplungseffekte mit der CN Streck- und der NH Deformationsschwingung⁴⁹⁾. Die in der Literatur angegebenen, für die Stoffklasse der Thioamide typischen Absorptionsgebiete⁵⁰⁾⁵¹⁾ zwischen 3190-3140, 1570-1395, 1420-1260, 1140-940 und 850-680 cm^{-1} , treten jedoch in den Spektren der Thiocarbamoyl-methylentriphenylphosphorane auf.

Eindeutig sind die NMR Spektren.

Im Kernresonanzspektrum des α -(N-Methylthiocarbamoyl)-methylentriphenylphosphoran (72) erscheint neben den phenylischen Protonen ein breites Signal für die NH Gruppe, das Dublett des α -Protons und ebenfalls zum Dublett aufgespalten das Methylsignal.

Abb. 4 H^1 NMR Spektrum von α -(N-Methylthiocarbamoyl)-methylentriphenylphosphoran in CDCl_3 und TMS als innerer Standard



49) C.N.R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Acad. Press (1963)

50) D. Hadzi, J.Chem.Soc., 847 (1957)

51) I. Suzuki, Bull.Chem.Soc.Japon 35,1286,1449 (1962)

Beim Schütteln der Chloroformlösung des Ylids mit Deuteriumoxid verschwindet das NH Signal und das Dublett des α -Protons. Die Methylgruppe tritt nun als Singulett auf. Die beweglichen Protonen sind demnach durch Deuterium ersetzt worden.

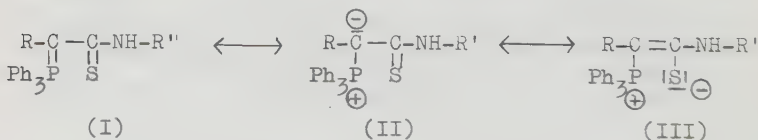
Diese Beweglichkeit läßt schließen, daß ein Gleichgewicht zwischen der Betain- und der Ylidstruktur vorliegt, das weitgehend auf der Seite des Ylids liegt:



Im Kernresonanzspektrum von α -(N-Phenylthiocarbamoyl)-benzylidentriphenylphosphoran (70) ist das NH nicht sichtbar; wahrscheinlich wird es durch die aromatischen Protonen verdeckt.

Die Annahme einer Ylidstruktur mit einem NH-Ph Rest für dieses 1:1 Addukt aus Phosphinalkylenen und Senföhl wird durch das Fehlen der bei einer C=N-Ph Gruppierung nach höherem Feld verschobenen orthoständigen phenylischen Protonen bekräftigt⁴⁷⁾.

Folgende Mesomerie ist für die Phosphorane (69)-(73) möglich:



Für das bevorzugte Vorliegen dieser Ylide in der mesomeren Grenzstruktur (III) spricht eine Reihe von Befunden und Überlegungen.

Bei der Reaktion mit Methyljodid wird stets der Schwefel alkyliert unter Bildung von Keten-N-S-acetal- β -triphenylphosphoniumjodiden.

Ein weiterer Beweis beschränkt sich auf die zwei Phosphorane (71) und (72), die ein Wasserstoffatom in α -Stellung zum Phosphor tragen.

In der Kernresonanzspektroskopie sind bisher PCH Kopplungskonstanten für Ylide von $J_{P-H} = 7-27$ Hz gefunden worden⁵²⁾ und speziell für solche, die in einer mesomeren Betainstruktur vorliegen, Werte von $J_{P-H} = 20-27$ Hz⁵³⁾. Dies rührt von der verschiedenen Hybridisierung des C^1 -Atoms, dem PCH Bindungswinkel und der C^1 -H Bindungslänge in solchen Betainen, gegenüber Phosphinalkylenen mit reiner Ylid-Ylen Mesomerie her.

Die Kopplungskonstante beträgt in den Phosphoranen (71) und (72) $J_{P-H} = 25$ Hz, ein Betrag, der für eine Betainbindung spricht.

Schließlich läßt sich eine Parallele ziehen zu den chemisch ähnlichen Dithiocarboalkoxi-alkylidentriphenylphosphoranen (74)⁵⁴⁾:



für welche die Betainstruktur mit partieller Bindung zwischen dem Phosphor und dem Schwefel an Hand der ^{31}P -Kernresonanzspektren gesichert ist. Für zwei Vertreter der Verbindungen (74) ergeben sich δp Werte von -7 bzw.

52) C.E. Griffin u. M. Gordon, J.Organometal.Chem. 3,414 (1965)

53) F. Ramirez u. S. Dershowitz, J.Org.Chem. 22,41 (1957)

54) Dissertation R. Engler, Univ.Erlangen, 1968

-8 ppm, die zwischen den Beträgen für den vierbindigen und dem eindeutig pentakovalenten Phosphor liegen.

Die Dithiocarboalkoxi-alkylidentriphenylphosphorane werden ausschließlich S alkyliert.

Daß jedoch die Struktur (II) an der Mesomerie der Thio-carbamoyl-methylentriphenylphosphorane beteiligt ist, beweisen die glattverlaufenden Wittig-Olefinierungen mit den Yliden (71) und (72).

6.4. Substituenteneinflüsse bei der Reaktion der Phosphinalkylene mit Methyl- bzw. Phenylisothiocyanat

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich durch die induktiven bzw. mesomeren Effekte des Substituenten R und R' deuten.

Betrachtet man das primäre Anlagerungsprodukt der zwei 1.2. Dipole, Ylid und Senföl:



so erhöht eine Methylgruppe am Stickstoff(R' = CH₃) dessen Basizität und erleichtert die Anlagerung eines Protons, welches andererseits umso leichter vom α-C Atom abgelöst wird, je größer der -I Effekt des Substituenten R ist.

Durch einen noch zu prüfenden inter bzw. intramolekularen Protonenübergang entsteht aus dem Betain ein neues mesomeriestabilisiertes Ylid:

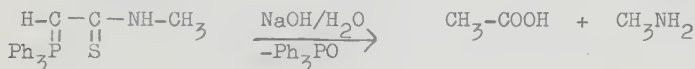


Wenn R elektronendrückend ist (CH_3 bzw. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2$ und $\text{R}'(\text{Ph})$ das freie Elektronenpaar am Stickstoff delokalisiert, kann ein Betain isoliert werden.

6.5. Reaktionen der Thiocarbamoyl-methylentriphenylphosphorane

a) HYDROLYSEN

Während das α -Carbomethoxy- α -(N-phenylthiocarbamoyl)-methylentriphenylphosphoran (69) durch dreitägiges Kochen in 2N Natronlauge nicht angegriffen wird und das α -(N-Phenylthiocarbamoyl)-benzylidentriphenylphosphoran (70) nur in Spuren Phenylelessigsäure liefert, kann man das Methylthiocarbamoyl-methylentriphenylphosphoran (72) glatt verseifen unter Bildung von Phosphinoxid, Methylamin und Essigsäure:

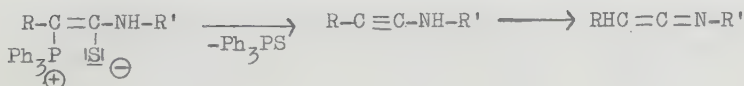


Das Amin wird als Pikrat und die Essigsäure durch das IR Spektrum identifiziert.

Die Verseifung des Betains (66) führt unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu Phosphinoxid, Propionsäure und Anilin. Die Propionsäure wird im IR Spektrum nachgewiesen, das Anilin mit Benzaldehyd in die Schiff'sche Base umgewandelt.

b) PYROLYSEN

Bei der Pyrolyse der Thiocarbamoyl-methylentriphenylphosphorane erwartet man eine glatte Abspaltung von Phosphinsulfid und die Bildung von Acetylenen bzw. Ketenimininen:

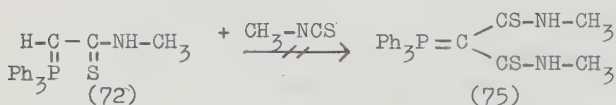


Die Pyrolyse von (69) liefert das Phenylisothiocyanat quantitativ zurück, sowie die nicht weiter identifizierten Zerfallsprodukte von Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen. Das Ylid (73) zerfällt beim Erhitzen im Kugelrohr nicht einheitlich. Man isoliert Phosphin neben Phosphinsulfid und einer an der Luft sich zersetzenden heterogenen Flüssigkeit.

Beim zwölfstündigen Kochen einer Toluollösung des Ylids (70), isoliert man ausschließlich Phosphinsulfid und eine geringe Menge eines farblosen, bei 175°C schmelzenden Stoffes. Das Massenspektrum und die Analyse deuten auf ein dimeres Ketenimin. Das Kernresonanzspektrum weist auf das Vorliegen eines isomeren Gemisches hin, dessen Struktur nicht aufklärbar ist.

c) REAKTION MIT EINEM ZWEITEN MOL SENFÖL

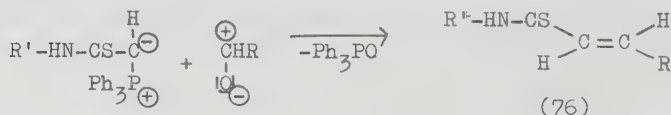
Die Umsetzung von α -(N-Methylthiocarbamoyl)-methylen-triphenylphosphoran (72) mit einem weiteren Mol Methylisothiocyanat führt nicht zum erwarteten Bis-(methylthiocarbamoyl)-methylen-triphenylphosphoran (75):



Man erhält vielmehr das Ausgangsyld in 80%iger Ausbeute zurück.

d) WITTIG-REAKTIONEN

Die Ylide (71) und (72) mit einem Wasserstoffatom in α -Stellung zum Phosphor reagieren schnell und in guter Ausbeute mit einer Reihe von Aldehyden unter Bildung von α - β -ungesättigten, N-substituierten Thioamiden (76):



Die Reaktion wird in Benzol bei Raumtemperatur (Reaktionszeit 2-3 Tage), bzw. in der Siedehitze (4-5 Stunden) durchgeführt.

Die farblosen, kristallinen Ylide lösen sich langsam unter intensiver Dunkelfärbung der Reaktionsmischung. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus Toluol, Isopropanol oder Cyclohexan umkristallisiert.

Tabelle 5 Durch Wittig-Olefinierung aus N-substituierten Thiocarbamoyl-methylentriphenylphosphoranen $\text{H}-\text{C}(\text{P}(\text{Ph})_3)-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-\text{R}'$ und Aldehyden $\text{R}-\text{CHO}$ dargestellte α - β -ungesättigte, N-substituierte Thioamide $\text{R}-\text{HC}=\text{CH}-\text{CS}-\text{NH}-\text{R}'$

Nr.	R'	R	Ausbeute in %	Fp. in °C
(77)	CH_3	Ph	43	115-118 ⁵⁵⁾
(78)	CH_3	C_6H_{11}	45	65-67
(79)	Ph	9-Anthracen	55	193-195
(80)	Ph	Ph	73	135-137 ⁵⁵⁾
(81)	Ph	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}$	45	155-156
(82)	Ph	C_6H_{11}	33	103-105

55) N. Pravdić u. V. Hahn, Croat.Chem.Acta, 37,55 (1965)
34,85 (1962)

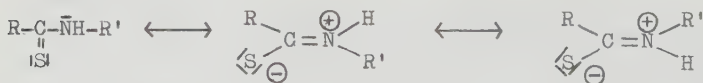
Die eindeutige Zuordnung der CS und CN Banden in den Infrarotspektren dieser Verbindungen ist wegen der schon erwähnten Kopplungseffekte in der Thioamidgruppierung⁴⁹⁾ nicht möglich. Mit Sicherheit kann man aber die NH Absorption bei 3115-3220 cm^{-1} , die C=C Valenzschwingung zwischen 1600 und 1635 cm^{-1} und die für die trans-Olefine sehr typische CH Wagging Absorption²⁸⁾ zwischen 965 und 984 cm^{-1} erkennen.

Charakteristisch und mit der Theorie im Einklang²⁸⁾ ist die Verschiebung der C=C Valenzschwingung nach größeren Wellenlängen mit zunehmender aliphatischer bzw. aromatischer Konjugation. Sie erscheint beim Hexahydrozimtsäurethioanilid (82) bei 1630 cm^{-1} , beim Zimtsäurethioanilid (80) zentriert bei 1615 cm^{-1} und beim 1-Phenylthiocarbamoyl-4-phenylbutadien (81) zentriert bei 1600 cm^{-1} .

Die große Kopplungskonstante $J_{\text{H-H}} = 15 \text{ Hz}$ für die Olefinischen Protonen im NMR Spektrum der Verbindungen (77), (78), (79), (80) und (82) ist ein Beweis dafür, daß sich jeweils bei der Carbonyl-olefinierung die trans-Verbindung bildet.

Da in (81) die olefinischen Protonen verdeckt sind, ist hier keine Aussage möglich.

Bezüglich der sekundären Thioamidgruppierung stellt man in den NMR Spektren obiger Verbindungen keine Isomerie fest, wie sie bei N-monosubstituierten Thioformamiden⁵⁶⁾ nachgewiesen wurde. Auf Grund folgender Mesomerie:



56) W. Walter u. G. Maerten, Lieb. Ann. Chem. 712, 58 (1968)

sollten die Signale der Substituenten R und R' im NMR Spektrum der Thioamide verbreitert bzw. aufgespalten auftreten.

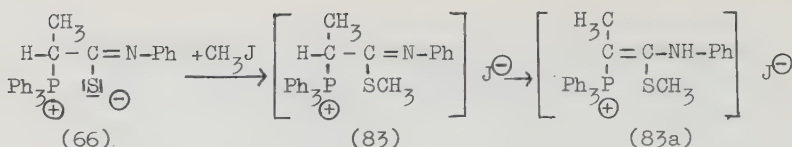
Dieser Effekt läßt sich nicht feststellen. Lediglich im Spektrum der Verbindung (79) tritt der Rest R'(CH₃) als unsymmetrisches Triplett auf. Die temperaturabhängige NMR Spektroskopie scheitert in diesem Fall an der Unlöslichkeit der Verbindung in geeigneten Lösungsmitteln.

In der Literatur findet man nur sehr wenig Angaben über α - β -ungesättigte Thioamide. Die bisher günstigste Synthese scheint die direkte Schwefelung der entsprechenden Säureamide mit Phosphorpentasulfid in Pyridin zu sein⁵⁵). Die Darstellung dieser Verbindungsklasse, ausgehend von Thiocarbamoyl-triphenylphosphoranen kann durch die Wahl der Ylide und der Aldehyde beliebig erweitert werden. Ein großer Vorteil liegt darin, daß sie unter sehr milden Bedingungen (in Benzol bei Raumtemperatur) durchgeführt werden kann.

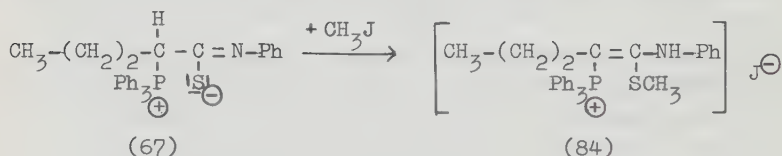
Es ist anzunehmen, daß auch Ketone und Phosphinalkylene mit anderen Substituenten als Wasserstoff in α -Stellung zum Phosphor, unter geeigneten Bedingungen reagieren.

6.5.1. Methylierung der α -(N-Phenyl, S⁻-thioimidat- α -alkyl-triphenylphosphoniumbetaine und der Thiocarbamoyl-methyltriphenylphosphorane

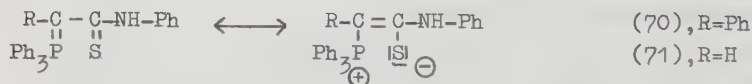
Versetzt man die benzolische Lösung des Betains (66) in der Kälte mit einem Überschuß an Methyljodid und fällt nach einer Stunde den Niederschlag aus Methanol/Äther um, so gelangt man in 90%iger Ausbeute nicht zum erwarteten Phosphoniumsalz (83), sondern zum tautomeren Produkt (83a):



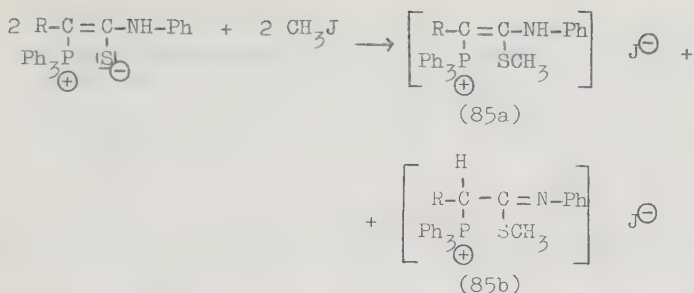
Den Beweis liefert das Kernresonanzspektrum, aus welchem hervorgeht, daß die Verbindung ein NH Proton enthält (es erscheint relativ scharf bei 0,95 τ). Die Methylgruppe tritt nicht mehr als Quartett, sondern zentriert bei 7,93 τ als Dublett auf. Das Betain (67) geht mit Methyljodid ebenfalls in ein Phosphoniumsalz (84) mit einem NH Proton über:



Eine Protonenwanderung, jedoch in umgekehrter Richtung, nämlich vom Stickstoff zum α -Kohlenstoffatom, tritt teilweise auch bei der Methylierung von α -(N-Phenylthiocarbamoyl)-benzylidentriphenylphosphoran (70) und α -(N-Phenylthiocarbamoyl)-methylentriphenylphosphoran (71) auf. Es entsteht aus den Phosphoranen:

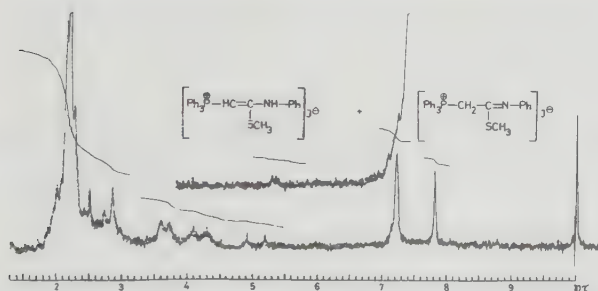


mit Methyljodid, unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Veränderung des Lösungsmittels bzw. der Temperatur), neben dem erwarteten Produkt (85a) jeweils das tautomere Phosphoniumjodid (85b):



Das Vorliegen von (85a) neben (85b), R=H geht aus dem NMR Spektrum des Salzgemisches hervor.

Abb. 5 H^1 -NMR Spektrum des Salzgemisches (85a) und (85b), R=H in CDCl_3 und TMS als innerer Standard

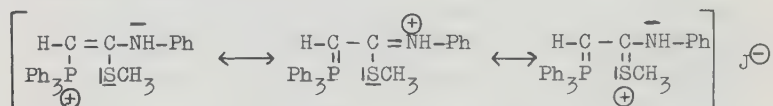


Das für das Salz (85a) charakteristische Signal des NH Protons erscheint bei 0,09 τ . Die orthoständigen phenylischen Wasserstoffatome der $\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ Gruppierung bei 3,67 τ sind typisch für die Verbindung (85b).

Man erkennt weiter zwei Dubletts bei 4,20 τ ($J_{\text{P-H}} = 13 \text{ Hz}$) und 5,05 τ ($J_{\text{P-H}} = 17 \text{ Hz}$) für die CH^1 Protonen, sowie zwei Singulets bei 7,22 und 7,81 τ für die SCH_3 Gruppe der Tautomeren (85a) und (85b).

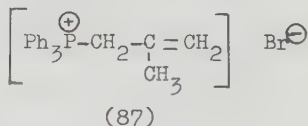
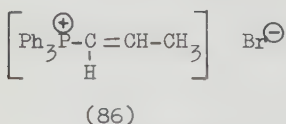
Die Zuordnung der zwei Dubletts für die H-C= bzw. -CH₂ Protonen des Salzgemisches kann mit Sicherheit an Hand der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstante getroffen werden.

Da die Abschirmung des C¹ Protons in (85a) auf Grund folgender Mesomerie:



größer ist als in (85b) (die P-C Bindung hat hier ausschließlich σ-Charakter) ordnet man das Dublett bei höherem Feld (5,05 τ, J_{P-H} = 17 Hz) dem H-C= Proton des Salzes (85a) zu, während das bei 4,2 τ (J_{P-H} = 13 Hz) erscheinende, den CH₂ Wasserstoffatomen von (85b) angehört.

Die Bestätigung liefert ein Vergleich der Kopplungskonstanten dieser Signale mit jenen der Salze (86) und (87) (57) (58) (59):



Die Kopplungskonstante J_{P-H} beträgt in (86) 22 Hz und ist entschieden größer als in (87) (16 Hz). Die Zuordnung der SCH₃ Signale erfolgt weiter unten.

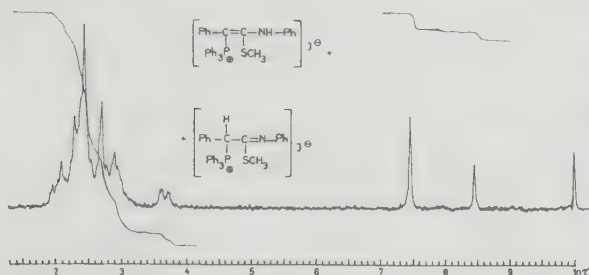
57) J.B. Hendrickson, M.L. Maddox, J.J. Sims u. H.D. Kaesz Tetrahedron, 20,449 (1964)

58) C.E. Griffin u. M. Gordon, J.Organometal.Chem. 3,414 (1965)

59) D. Seyfert u. J. Fogel, J.Organometal.Chem. 6,211 (1966)

Das Spektrum des Salzgemisches (85a) + (85b), R=Ph ist weniger übersichtlich, da in ihm das NH Signal für das Phosphoniumjodid (85a) und das Dublett des Protons in (85b) durch die aromatischen Protonen offensichtlich verdeckt werden.

Abb. 6 ^1H -NMR Spektrum des Salzgemisches (85a) und (85b), R=Ph in CDCl_3 und TMS als innerer Standard



Man erkennt die orthoständigen $\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ Wasserstoffatome bei 3,63 τ und zwei SCH_3 Singulets bei 7,45 bzw. 8,44 τ . Die Zuordnung der zwei SCH_3 Resonanzen für die Strukturen (85a) und (85b) R=H und R=Ph läßt sich beim Vergleich der Kernresonanzspektren der alkylierten Phosphorane (88), (89) und (90) treffen. Diese entstehen als einheitliche Produkte, mit einer NH Gruppierung, bei der Reaktion der Ylide (69), (72) und (73) mit Methyljodid in Chloroform:

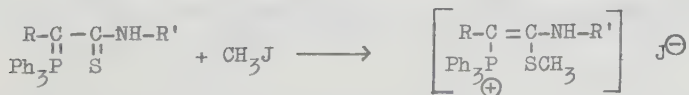
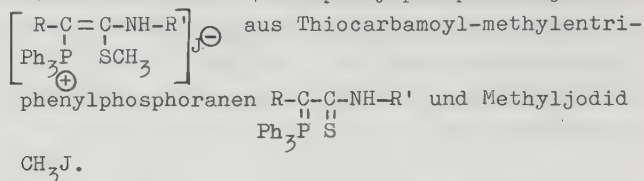


Tabelle 6 Keten-N-S-acetal- β -triphenylphosphoniumjodide^{a)}

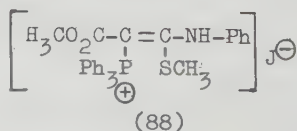
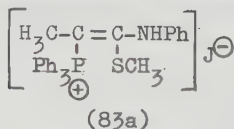


Nr.	R	R'	Ausbeute in %	Fp. in °C
(88)	CO ₂ CH ₃	Ph	100	165-170
(89)	Ph	CH ₃	90	215
(90)	H	CH ₃	100	166-168

Die Spektren dieser Salze sind eindeutig.

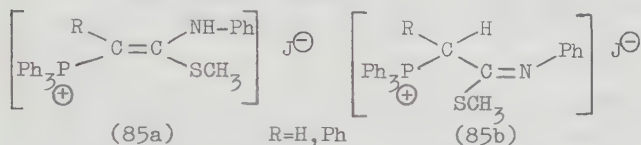
Für die SCH₃ Gruppe erhält man ein scharfes Singulett, das in (88) bei 8,69 τ in (89) bei 8,18 τ und in (90) bei 7,65 τ erscheint.

Vergleicht man die Lage der SCH₃ Protonen in (83a) bei 8,62 τ mit jener im Salz (88) bei 8,69 τ , so stellt man fest, daß sie nicht von R (CH₃ bzw. CO₂CH₃) abhängig ist:



a) Die genaue Nomenklatur erfolgt im experimentellen Teil

Daraus kann geschlossen werden, daß für die S-Methylresonanz bei den Salzgemischen (85a) + (85b) R=H und R=Ph die Wechselwirkung mit der N-Phenylgruppierung in $\text{C}=\text{C}-\text{NHPh}$ bzw. $\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ entscheidend ist. Der Einfluß auf die SCH_3 Protonen ist in (85a) und (85b) annähernd gleich auch bezüglich der Ph_3P Gruppe:



Von den zwei Singulettts im NMR Spektrum der Salzgemische werden die bei höherem Feld den Verbindungen (85a), R=H und R=Ph zugeordnet. Die Verschiebung nach hohem Feld beruht auf dem Abschirmungseffekt durch den Benzolring des NHPh Restes. In (85b), R=H, Ph steht die N-Phenylgruppe aus sterischen Gründen in anti-Stellung zu den SCH_3 Protonen und läßt sie bei tieferem Feld erscheinen.

Das Verhältnis der Tautomeren (85a):(85b) von 2:3 ist in beiden Salzgemischen R=H und R=Ph gleich. Es gibt sich aus der Integration der S- CH_3 Signale.

Eine Trennung der Tautomeren gelingt nicht. Es läßt sich lediglich eine geringe Anreicherung des einen bzw. anderen Tautomeren durch Änderung der Alkylierungsbedingungen erreichen.

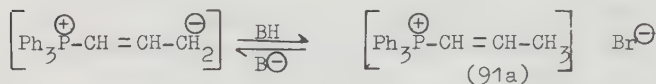
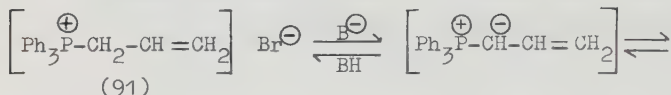
Eine ähnliche Protonenwanderung in Phosphoniumsalzen findet man bei der Isomerisierung von Allylphosphoniumsalzen in Anwesenheit von Basen⁶⁰⁾⁶¹⁾⁶²⁾.

60) P.T. Keough u. M. Grayson, J.Org.Chem. 29,631 (1964)

61) H.J. Bestmann, O. Kratzer u. H. Simon, Chem.Ber. 95, 2750 (1962)

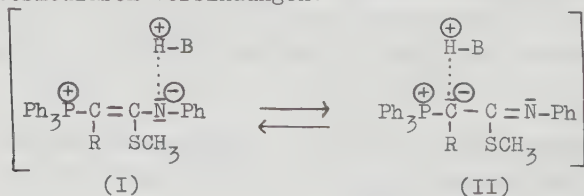
62) U. Schöllkopf, Angew.Chem. 71,260 (1959)

Allyltriphenylphosphoniumbromid (91) gibt beim Behandeln mit Benzyltrimethylammoniumhydroxid in Acetonitril in der Hitze das Triphenylpropenylphosphoniumbromid (91a):



Während man aus den Phosphoranen (72) und (73) durch Alkylierung ausschließlich die erwarteten Salze (89) und (90), wegen der erhöhten Basizität des NHCH_3 Restes erhält und das Ylid (69) quantitativ in das stabile Chelat Phosphoniumsalz (88) übergeht, bleiben die Effekte zu klären, welche die Protonenwanderung in (83a), (84) und (85), $\text{R}=\text{H}$ und $\text{R}=\text{Ph}$ bewirken.

Würden nur $\pm \text{I}$ -Effekte das Gleichgewicht beeinflussen, wäre das Gegenteil zu erwarten. Die Alkylgruppen in (83a) und in (84) sollten wegen des $+ \text{I}$ Effektes das Proton an C^1 stabilisieren. Nimmt man an, die Tautomerisierung sei basenkatalysiert (das zu alkylierende Ylid kann als Base (B) fungieren) und betrachtet man die Intermediären Verbindungen:



so läßt sich feststellen, daß (II) energetisch ungünstig ist, wenn R (CH_3 bzw. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2$) elektronendrückend ist, da das Elektronenpaar am Kohlenstoffatom nicht delokalisiert werden kann.

Daher isomerisiert es sofort zu (I), und man erhält mit BH^+ die tautomeren Salze (83a) und (84) in quantitativer Ausbeute.

Ist $\text{R}=\text{Ph}$ bzw. $\text{R}=\text{H}$, soerscheint (I) energetisch gleich mit (II) zu sein und bei der Protonierung durch BH^+ wird ein Tautomerengemisch (85a) und (85b) erhalten.

6.6. Umsetzungen der Phosphoniumsalze mit Natriummethylat

Beim Behandeln einer benzolischen Suspension der Phosphoniumsalze (83a), (84), (88) und (89), sowie der Salzgemische (85a) und (85b) $\text{R}=\text{H}$ und $\text{R}=\text{Ph}$ mit Natriummethylat wird ein Proton vom α -Kohlenstoff- bzw. vom Stickstoffatom eliminiert und es entstehen in guter Ausbeute α -(N-S-substituierte Thioimidat)-methylentriphenylphosphorane^{a)} (92)

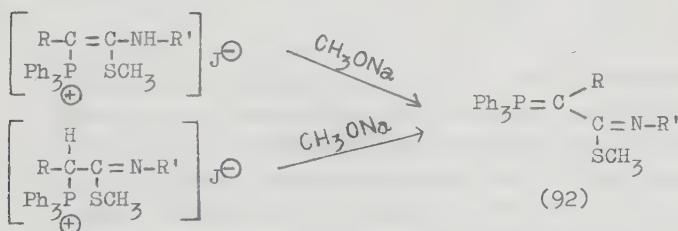


Tabelle 7 Thioimidat-methylentriphenylphosphorane

$\text{R}-\text{C}-\text{C}=\text{NR}'$ aus Keten-N-S-acetal- β -Triphenyl-
 $\text{Ph}_3\text{P}^+ \quad \text{SCH}_3$
 phosphoniumjodiden $\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{NH}-\text{R}' \\ | \quad | \\ \text{Ph}_3\text{P}^+ \quad \text{SCH}_3 \end{array} \right] \text{J}^-$ bzw. α -

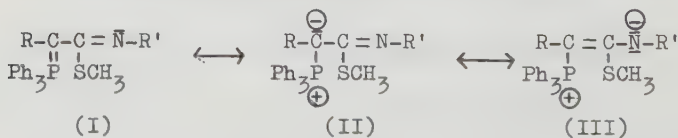
Thioimidat-triphenylphosphoniumjodiden $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{R}' \\ | \quad | \\ \text{Ph}_3\text{P}^+ \quad \text{SCH}_3 \end{array} \right] \text{J}^-$
 mit Natriummethylat CH_3ONa .

a) Genaue Nomenklatur im experimentellen Teil

Nr.	R	R'	Ausbeute in %	Fp. in °C
(93)	CH ₃	Ph	35	147-150
(94)	CH ₃ -(CH ₂) ₂	Ph	68	178-179
(95)	CO ₂ CH ₃	Ph	85	184-186
(96)	Ph	Ph	90	180-182
(97)	Ph	CH ₃	60	138
(98)	H	Ph	71	162-163

Das Phosphoran (92) mit den Substituenten R=H und R'=CH₃ zerfällt an der Luft, unter Abspaltung von Phosphinoxid, augenblicklich. (97) ist noch sehr feuchtigkeitsempfindlich, die restlichen Ylide sind relativ beständig. (95) und (96) kann man durch Schütteln einer Chloroformlösung der entsprechenden Salze mit verdünnter Natronlauge gewinnen. Das α -(N-Phenyl-S-methylthioimidat)- α -carbomethoxy-methylentriphenylphosphoran (95) läßt sich selbst durch Kochen in methanolischer Natronlauge nicht hydrolysieren.

Die IR Spektren der mesomeriestabilisierten Ylide:



zeigen neben den Absorptionen bei 7,9 und 10μ die für Imidothioäther charakteristische Bande bei 1611 cm^{-1} 63) stark nach größeren Wellenlängen verschoben, zwischen 1470 und 1500 cm^{-1} . Die Verschiebung läßt sich auf die mesomere Form (III) zurückführen, in welcher die CN Gruppe ihren Doppelbindungscharakter einbüßt. Wie zu erwarten, absorbiert in (95) die Carbonylgruppe bei tieferer Frequenz ($6,2\mu$).

Charakteristisch für diese Verbindungsklasse sind die in den Kernresonanzspektren nach höherem Feld verschobenen orthoständigen Wasserstoffatome der $\text{C}=\text{NPh}$ Gruppierung. Die große Kopplungskonstante ($J_{\text{P-H}} = 22\text{ Hz}$) für das α -Proton des Ylids (98) beweist, daß die Thioimidat-methylentriphenylphosphorane in der Betainform (III) vorliegen⁵³⁾.

Die SCH_3 Singulettts in den NMR Spektren der Verbindungen (93), (94), (96) und (98) treten bei Raumtemperatur scharf auf (nur in (95) stellt man eine breite Absorption fest.) Die NCH_3 Protonen in (97) erscheinen als breites Signal.

Nimmt man die Spektren bei tiefer Temperatur auf, so stellt man fest, daß sich die Lage und die Breite der Signale in (98) und (96) nicht verändert, in (93) aber das SCH_3 Signal nach höheren Feldstärken wandert.

Die Spektren der Ylide (95) und (97) zeigen bei tiefer Temperatur eine starke Aufspaltung der OCH_3 , SCH_3 und NCH_3 Absorptionen.

In (97) spalten auch die an der $\text{C}=\text{N-Ph}$ Gruppierung orthoständigen phenylischen Protonen auf.

63) J.D.S. Goulden, J.Chem.Soc. 997 (1953)

Abb. 7 Temperaturabhängigkeit der SCH_3 , OCH_3 Signale und der $\text{C}=\text{NPh}$ orthoständigen phenylischen Protonen im ^1H -NMR Spektrum von (95) in CDCl_3 und TMS als innerer Standard

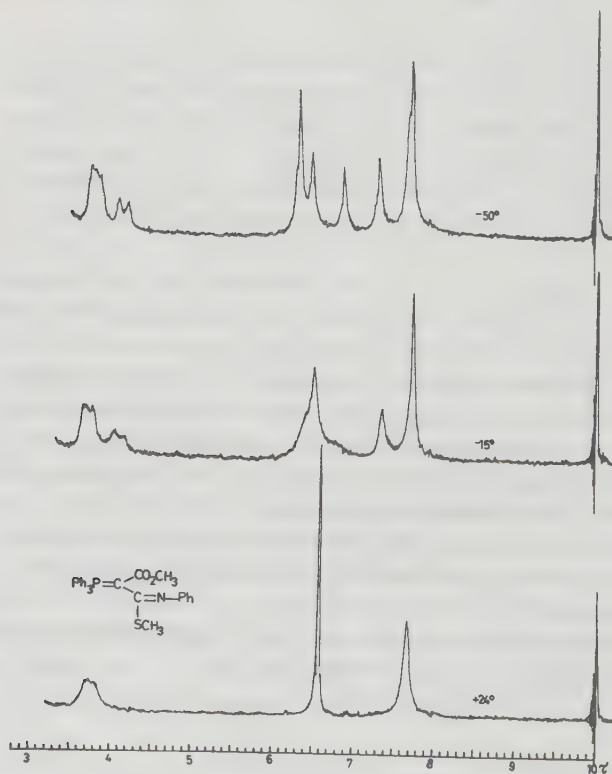


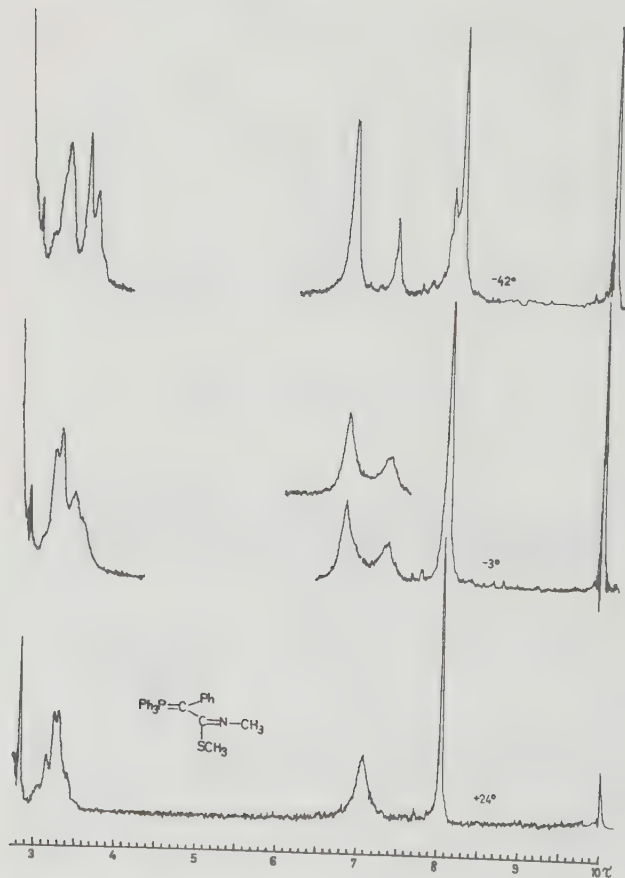
Tabelle 8 Protonenresonanzabsorptionen von (95) in Abhängigkeit von der Temperatur (in τ Werten)

bei	SCH_3	OCH_3	$\text{X}=\text{NPh}$ orthost.
+ 24°C	7,68	6,61	3,73
- 15°C	7,36	7,75	6,55
- 29°C	7,35	7,72	6,35 6,50 6,89
- 50°C	7,30	7,70	6,32 6,48 6,86

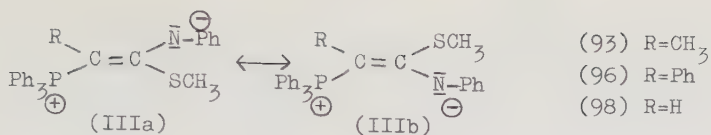
Tabelle 9 Protonenresonanzabsorption von (97) in Abhängigkeit von der Temperatur (in τ Werten)

bei	SCH_3	NCH_3
+ 24°C	8,05	7,08
- 3°C	8,08	6,81 7,32
- 42°C	8,00 8,10	6,78 7,30

Abb. 8 Temperaturabhängigkeit der NCH_3 und SCH_3 Signale im ^1H -NMR Spektrum von (97) in CDCl_3 und TMS als innerer Standard

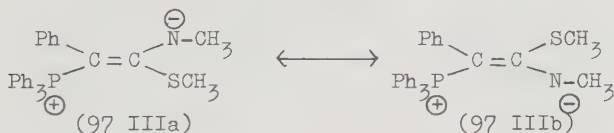


Die Tatsache, daß bei den Yliden (93), (96) und (98) keine Aufspaltung der Signale bei tieferer Temperatur erfolgt, beruht darauf, daß nur eines von beiden möglichen Rotameren²⁹⁾ (IIIa) und (IIIb) vorliegt:



Die negative Ladung am Stickstoff wird auf den Phenylrest delokalisiert und dadurch die C=C Doppelbindung fixiert. (IIIb) ist aus sterischen Gründen, wegen der starken Wechselwirkung des N-Phenylrestes mit der Triphenylphosphin-Gruppe (was sich aus Modellbetrachtungen ergibt) sehr unwahrscheinlich. Eine genaue Zuordnung kann jedoch nicht getroffen werden. Die Annahme, daß die Ylide (93), (96), (98) nur in einer mesomeren Form vorliegen wird durch die folgenden Befunde bekräftigt.

Durch den +I Effekt der NCH₃ Gruppe im Ylid (97) verliert die C=C Bindung den ausschließlichen Doppelbindungscharakter. Es kann eine Rotation um die C-C Achse stattfinden. Erst bei tiefer Temperatur lassen sich beide Rotameren (97 IIIa) und (97 IIIb) nachweisen:



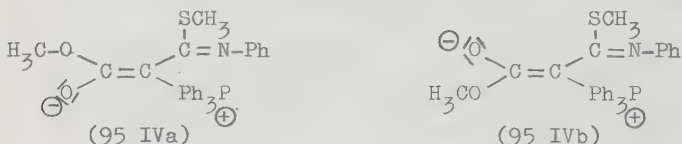
Bei -42°C ordnet man die höheren NCH₃ und SCH₃ Signale bei 6,78 bzw. 8,1 τ der sterisch günstigeren Form (97 IIIa) zu, die flachen Peaks bei 7,30 und 8,0 τ den Rotameren (97 IIIb). Die Zuordnung wird dadurch bestätigt, daß die NCH₃ und SCH₃ Protonen bei höherem Feld erscheinen, wenn sie durch die cis-ständige Ph₃P Gruppe gegen das äußere Magnetfeld abgeschirmt werden. Das Phosphoran (95) mit einer C=N-Ph Gruppierung sollte nur in einer rotameren Form vorliegen, wie die Ylide (93), (96) und (98). Da jedoch die negative Ladung auf die Carbonylgruppe verteilt werden kann und somit eine Drehbarkeit um die C-C Bindung möglich ist, treten erst bei tiefer Temperatur, beide Rotameren (95 IIIa) und (95 IIIb) auf:



Bei -15°C überwiegt die sterisch günstigere Form (95 IIIa). Ihr werden die Signale bei $3,70\tau$, (für die $\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ ortho-ständigen Protonen) und bei $7,75\tau$ (die SCH_3 Gruppe erscheint bei höherem Feld da sie cis-ständig zum Ph_3P Rest ist) zugeordnet. Die flachen Signale bei $4,08$ bzw. $7,36$ gehören (95 IIIb) an (hier ist $\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ in cis-Stellung zur Ph_3P Gruppe und weist daher eine größere chemische Verschiebung auf).

Die OCH_3 Protonen erscheinen bei dieser Temperatur noch nicht aufgespalten.

Bei -29°C und -50°C verändern sich die $\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ und SCH_3 Absorptionen nur wenig, für die OCH_3 Protonen beobachtet man eine Signalaufspaltung. Sie beruht auf folgenden mesomeren Formen (95 IVa)-(95 IVb):

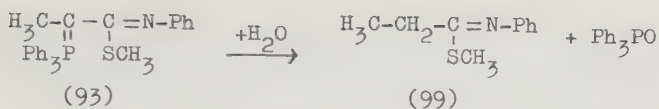


Die genaue Zuordnung der Signale erscheint hier nicht möglich. Für die OCH_3 und die SCH_3 Gruppe sollten bei tiefer Temperatur theoretisch acht Signale auftreten. Es erscheinen in Spektren bei 50°C , fünf Peaks. Eine Überlagerung ist wahrscheinlich.

Die Wanderung des SCH_3 Signals nach höheren Feldstärken (von $8,08\tau$ bei 24°C nach $8,3\tau$ bei -24°C) im Ylid (93) kann noch nicht gedeutet werden.

6.6.1. Verseifung der Thioimidat-methylen-triphenylphosphorane

Auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit des Ylids (93), genügt es, eine benzolische Lösung desselben an der Luft bei Raumtemperatur stehenzulassen, um das Verseifungsprodukt, den Imidothioäther (99) in guter Ausbeute zu isolieren:



Die stabilen Phosphorane lassen sich mit verdünnter Natronlauge in der Hitze leicht verseifen.

Tabelle 10 Imidothioäther $\text{R}-\text{CH}_2-\underset{\text{SCH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{R}'$ aus Thioimidat-

methylentriphenylphosphoranen $\text{R}-\underset{\text{Ph}_3\text{P}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{SCH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{R}'$ mit

Basen, H_2O bzw. NaOH

Nr.	R	R'	Ausb. in %	Fp. °C	Kp in °C/mm
(99)	CH_3	Ph	40		137/20
(100)	Ph	Ph	42	60	
(101)	Ph	CH_3	30		75/01
(102)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3$	Ph	68		87-90/0,2

Als typisch für die wenig untersuchte Stoffklasse der Imidothioäther⁶⁴⁾⁶⁵⁾, wird in der Literatur⁶⁶⁾ die Lage der $\text{RS}-\text{C}=\text{N}$ Absorption zwischen 1611 und 1622 cm^{-1} angegeben⁶³⁾.

In diesem Bereich tritt bei obigen Imidothioäthern eine starke Bande auf.

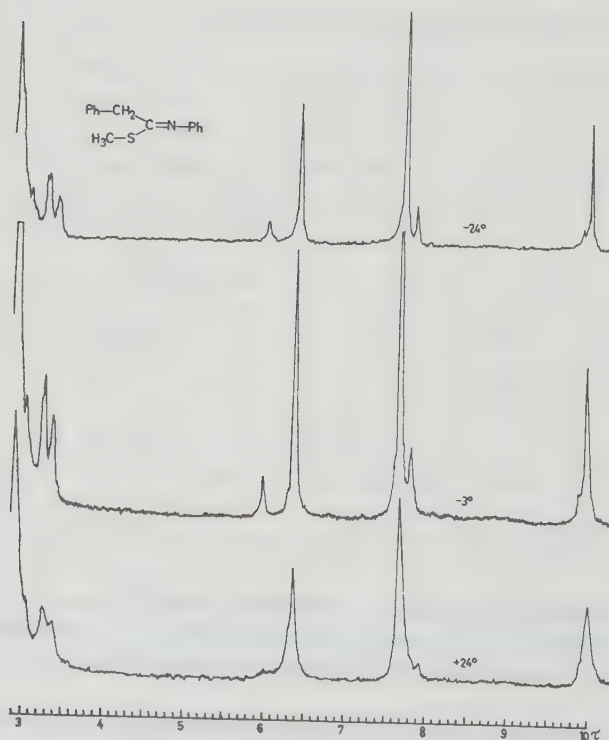
64) R. Boudet, Bl 18,377 (1951)

65) A. W. Chapman, J.Chem.Soc. 2296 (1926)

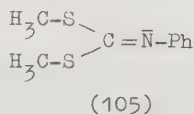
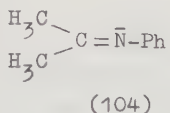
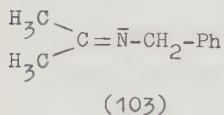
66) J. Fabian u. M. Legrand, Bl. 1641,1561 (1956)

Das NMR Spektrum der Verbindung (100) weist zwei breite Absorptionen für die CH_2 und die SCH_3 Protonen bei 6,37 bzw. 7,68 τ auf. Bei -3°C tritt bereits eine Aufspaltung in jeweils zwei Singulets ein, deren Lage und Höhe sich bei -24°C nicht mehr verändert.

Abb. 9 Temperaturabhängigkeit der SCH_3 und Ph-CH_2 Signale im H^1 -NMR Spektrum von (100) in CDCl_3 und TMS als innerer Standard



Diese Aufspaltung bei tiefer Temperatur beruht auf einer temperaturabhängigen Isomerie an der CN Doppelbindung, wie sie bei N-Methyliden-benzylaminen (103), Aceton-Anilen (104)⁶⁷⁾ und Imino-dithio-Kohlensäureester (105)⁶⁸⁾ gefunden wurde:



Im NMR Spektrum der Verbindungen (103)-(105) beobachtet man jeweils zwei Signale für die auf Grund einer syn-anti Stereoisomerie nicht äquivalenten CH_3 bzw. SCH_3 Protonen:



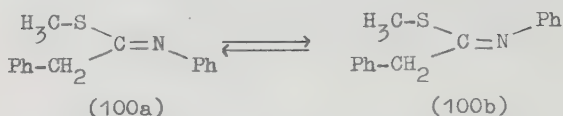
Die syn-ständige Gruppe erscheint in der Regel bei höherem Feld.

Bei sehr unterschiedlicher Raumerfüllung der zwei Substituenten R und R', läßt sich nur das eine Isomere, mit dem größeren Rest in anti Stellung zu R'', nachweisen. Im NMR Spektrum des Imidothioäthers (100) ordnet man die zwei Signale bei 6,4 und 7,7 τ dem Isomeren (100a) zu, während die Absorptionen bei 6,0 und 7,84 τ von der aus

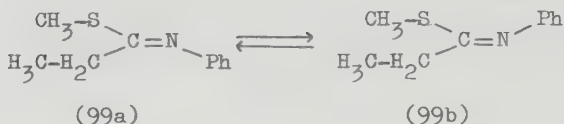
67) D.W. Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck u. H.A. Staab, Lieb. Ann. Chem. 708, 36 (1967)

68) F. Vögtle, A. Mannschreck u. H. Staab, Lieb. Ann. Chem. 708, 51 (1967)

sterischen Gründen ungünstigeren Form (100b) herrühren:



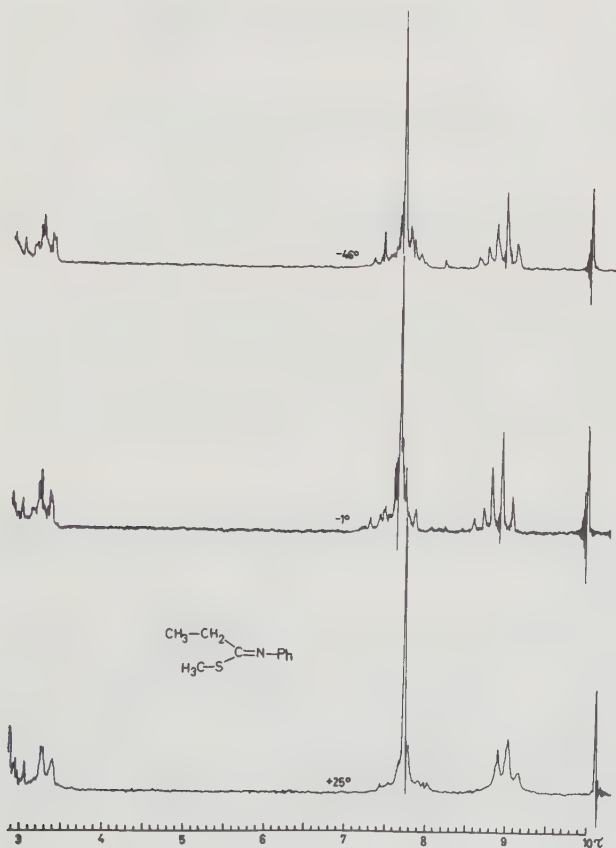
Das temperaturabhängige NMR Spektrum des Imidothioäthers (99) zeigt, daß ebenfalls die Form mit syn-ständigen NPh und SCH₃ Gruppen (99b) sterisch ungünstiger ist:



Während das Quartett der Methylengruppe bei 7,63 τ durch die SCH₃ Absorption verdeckt ist, spaltet das Triplett der Methylgruppe (8,90 τ bei 25°C) bei tiefer Temperatur auf.

Bei -46°C erkennt man zwei Triplettts bei 8,71 bzw. 8,95 τ im Verhältnis 1:3, von denen das bei höherem Feld liegende dem sterisch günstigeren Isomeren (99a) zugeordnet wird.

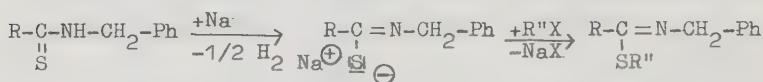
Abb. 10 Temperaturabhängigkeit der $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ Absorption
im H^1 -NMR Spektrum von (99) in CDCl_3 und TMS
als innerer Standard



Imidothioäther wurden bisher hauptsächlich auf zwei Wegen synthetisiert, einmal aus Imidchloriden und Thio-phenol⁶⁵⁾:



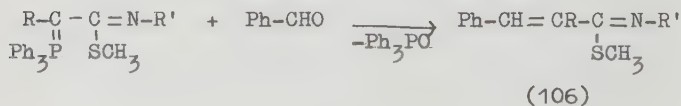
und zweitens nach der Methode von R. Boudet⁶⁴⁾ aus N-Benzylthioamiden mit Natrium und Alkylhalogeniden:



Vielfältiger scheint die neue Synthese zu sein, da nicht nur R und R' beliebig variierbar sind (der Schwefelsubstituent sollte gleichfalls leicht ersetzbar sein), sondern auch die Phosphorane (92), durch Umsetzung mit einer Carbonylfunktion, glatt in α - β -ungesättigte Imidothioäther übergeführt werden.

6.6.2. Darstellung von α , β -ungesättigten Imidothioäthern durch Wittig-Olefinierung von Thioimidat-methylentriphenylphosphoranen

Versetzt man eine frisch bereitete benzolische Lösung eines Thioimidat-methylentriphenylphosphorans unter Stickstoff mit einer entsprechenden Menge Benzaldehyd, so erfolgt eine rasche Aufhellung der gelben Lösung. Die Reaktion wird durch kurzzeitiges Kochen, oder durch längeres Stehenlassen bei Raumtemperatur zu Ende geführt. Die Aufarbeitung der entstandenen α , β -ungesättigten Imidothioäther (106):



geschieht in der Weise, daß man den größten Teil des Phosphinoxids mit Cyclohexan oder wenig Toluol ausfällt, das Filtrat an einer Aluminiumoxid Säule chromatografiert und das Eluat destilliert.

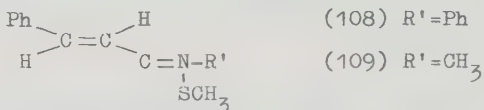
Handelt es sich um ein festes Reaktionsprodukt, kann man es nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus wenig Alkohol umkristallisieren.

Tabelle 11 α -, β -ungesättigte Imidothioäther $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CR}-\overset{\text{SCH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{NR}'$
aus Thioimidat-methylentriphenylphosphoranen
 $\text{R}-\overset{\text{Ph}_3\text{P}}{\underset{||}{\text{C}}}-\overset{\text{SCH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-\text{R}'$ und Benzaldehyd $\text{Ph}-\text{CHO}$

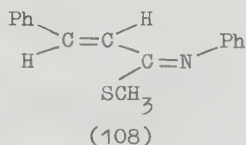
Nr.	R	R'	Ausb. in %	Fp. in °C	Kp. in °C/mm
(107)	CH_3	Ph	53		160/0,2
(108)	H	Ph	70	88-90	
(109)	H	CH_3	51		112-113/0,01
(110)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2$	Ph	54		130-135/0,1

Die $\text{S}-\text{C}=\text{N}$ Gruppierung absorbiert im IR Spektrum dieser Verbindungen, wegen der Konjugation zur $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindung nach kleineren Wellenlängen verschoben: in (107), (109) und (110) bei 1580 und in (108) bei 1560 cm^{-1} . Der Unterschied rührt vom + I Effekt der C -Alkyl- bzw. NCH_3 Reste in (107) und (110) bzw. (109) her, welche teilweise den durch Konjugation verlorengegangenen Doppelbindungscharakter der CN Bindung kompensieren.

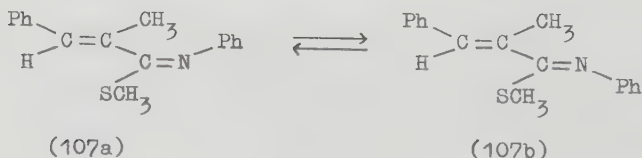
Charakteristisch für die ungesättigten Imidothioäther (108) und (109) ist die starke Bande bei 962 bzw. 965 cm^{-1} , dessen Auftreten ein Hinweis für das Vorliegen von trans Olefinen ist²⁸⁾:



Für die alkylsubstituierten Verbindungen (107) und (110) läßt sich keine Aussage nach diesem Gesichtspunkt treffen. Bezüglich der Konfiguration an der Thioimidatgruppe geben die NMR Spektren dieser Verbindungen Auskunft. Das SCH_3 Signal im Spektrum von (108) tritt selbst bei -46°C als scharfes Singulett auf, ein Beweis dafür, daß die Verbindung nur in einer Form, die mit der geringsten sterischen Hinderung (Ph und SCH_3 in anti Stellung), vorkommt:

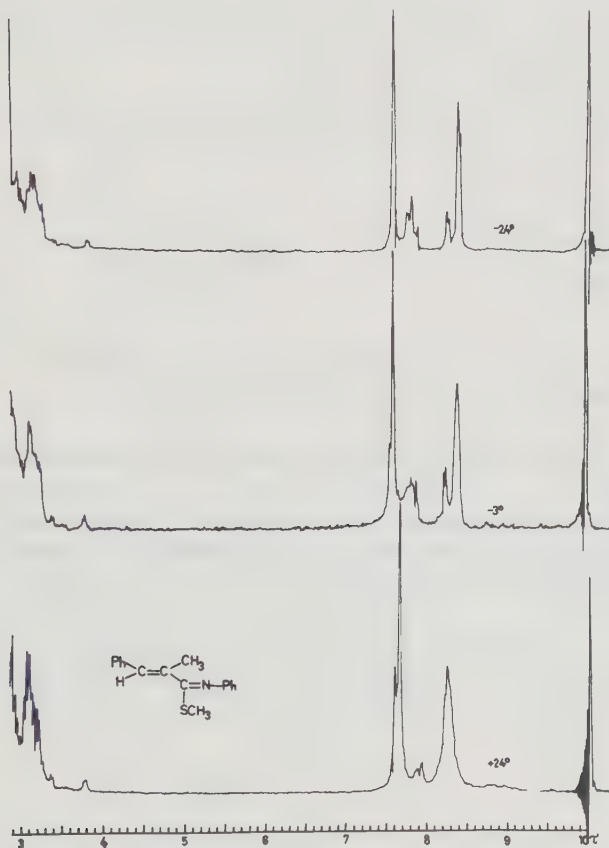


Bei (107) erwartet man zwei Isomere (107a) und (107b):



Die bei Raumtemperatur breiten SCH_3 und $=\text{C}-\text{CH}_3$ Signale bei 7,6 bzw. 8,22 τ im NMR Spektrum von (107) spalten bei tiefer Temperatur auf.

Abb. 11 Temperaturabhängigkeit der $=C-CH_3$ und SCH_3 Protonen im H^1 -NMR Spektrum von (107) in $CDCl_3$ und TMS als innerer Standard

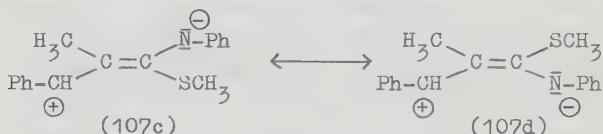


Die Zuordnung der Signale geschieht wie bei den gesättigten Imidothioäthern auf Grund des Abschirmungseffektes der N-Phenylgruppe auf die syn-ständigen Protonen.

Bei -24°C gehören somit dem Isomeren (107a) die Signale bei $7,52\tau(\text{SCH}_3)$ und $8,4\tau(\text{=C-CH}_3)$ an, während die Peaks bei $7,85\tau(\text{SCH}_3)$ und $8,22\tau(\text{=C-CH}_3)$ der sterisch ungünstigeren Form (107b) zugeordnet werden.

Die zusätzliche Aufspaltung der =C-CH_3 Protonen rührt von der Kopplung mit dem an der C=C Bindung transständigen Wasserstoffatom ($J_{\text{H-H}} = 1,5 \text{ Hz}$).

Die Aufspaltung der SCH_3 Absorption bei $7,85\tau$ beruht wahrscheinlich auf folgender Mesomerie:



Eine genaue Zuordnung der Signale für die Rotameren (107c) und (107d) erscheint nicht möglich.

6.6.3. Alkylierung von Thioimidat-methylentriphenylphosphoranen

Durch Kochen der benzolischen Lösung der Thioimidat-methylentriphenylphosphorane (92) mit Methyljodid lassen sich die alkylierten Salze (111) in guter Ausbeute isolieren:

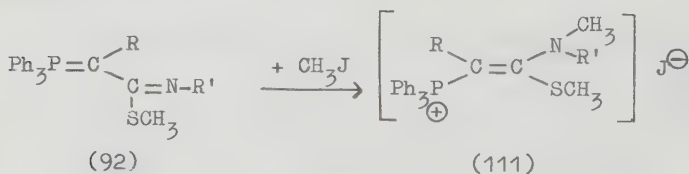
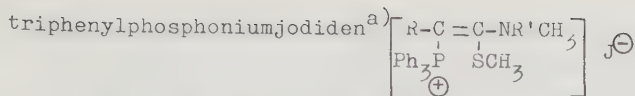


Tabelle 12 Umsetzung von Thioimidat-methylentriphenylphosphoranen $\text{R}-\text{C}=\text{C}=\text{N-R}'$ mit Methyljodid CH_3J , zu
 $\begin{array}{c} \text{Ph}_3\text{P}^+ \\ || \\ \text{C} \\ | \\ \text{SCH}_3 \end{array}$
 N-disubstituierten-S-Methyl-ketenacetal- β -

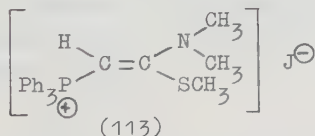


Nr.	R	R'	Ausb. in %	Fp. in °C
(112)	Ph	Ph	100	215
(113)	H	CH ₃	45	184-187
(114)	Ph	CH ₃	75	252
(115)	CO ₂ CH ₃	Ph	70	175

Den Beweis für die Stickstoffalkylierung liefern die Kernresonanzspektren der Salze (112)-(115).

Die Lage der hierin auftretenden Singulett, zwischen 6,5 und 7,1 τ ist typisch für NCH₃ Protonen. Bei einer C Alkylierung sollte die C¹ Methylgruppe durch den Phosphor in ein Dublett aufgespalten sein.

Die Lage, zentriert bei 5,58 τ und die große Kopplungskonstante ($J_{\text{P-H}} = 19 \text{ Hz}$) für das α -Proton in der Verbindung (113):



liefern einen indirekten Beweis für die im Tautomerengemisch (85a) und (85b), R=H (s.S. 57) getroffene Zuordnung

a) Genaue Nomenklatur im experimentellen Teil

des Dubletts mit größerer Kopplungskonstante zum =CH Wasserstoffatom.

Die IR Spektren obiger Phosphoniumjodide zeigen neben den Banden bei 7,9 und 10 μ , eine breite Absorption zwischen 1495 und 1540 cm^{-1} für die C=C Doppelbindung, die wegen der geringen Frequenz offensichtlich mit C-S und C-N Schwingungen gekoppelt ist.

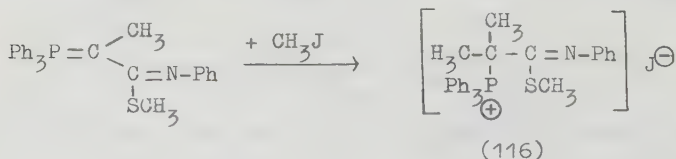
Die Tatsache, daß bei einer Dimethylaminogruppierung wie in (113) und (114) diese Bande bei 1540 und 1525 cm^{-1} , bei den Salzen (112) und (115) mit einem N-Methyl-phenyl Rest bei 1495 cm^{-1} erscheint, läßt sich auf eine Mesomerie zurückführen:



die umso ausgeprägter ist, je größer der +M, +I Effekt der Stickstoffsubstituenten.

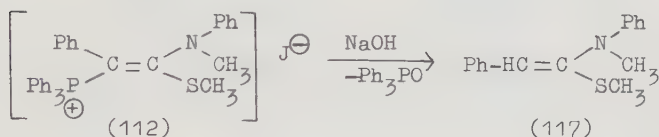
Dadurch wird der Doppelbindungscharakter der C=C Bindung geschwächt und die Absorption erfolgt bei größeren Wellenlängen.

Wenn das Ylid (92) stark basisch ist, wie beim N-Phenyl-S-methylthioimidat-äthyliden-triphenylphosphoran (93) gelangt man mit Methyljodid unter den gleichen Reaktionsbedingungen zum C¹ alkylierten Produkt (116):



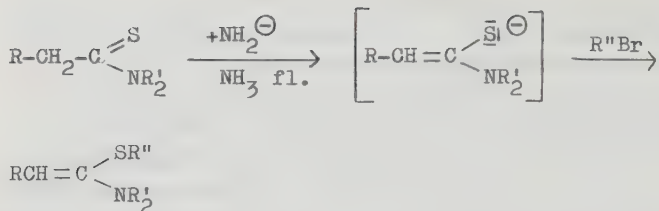
dies geht aus der Imidothioätherbande bei 1625 cm^{-1} und aus dem Kernresonanzspektrum hervor. Man erkennt, neben den aromatischen und den nach hohem Feld verschobenen

orthoständigen phenylischen Protonen der $C=N-Ph$ Gruppierung zentriert bei 7,98 τ , ein unsymmetrisches Dublett mit einer Kopplungskonstante von $J_{P-CH_2} = 18$ Hz. Der rechte Peak des Dubletts verdeckt das S^2 Methylsignal, in Übereinstimmung mit dem Protonenverhältnis 2:1. Die Alkylierung des α -(N-Phenylthioimidat)-methylentriphenylphosphorans (98) führt zu keinem einheitlichen Produkt. Man erhält nebeneinander C und N Methylierung. Eine Zuordnung der Signale im NMR Spektrum, sowie eine Trennung der Komponenten scheint nicht möglich. Die Verseifung der Salze (111) führt in einem einzigen Fall, beim Keten- α -(N-methyl-phenyl-S-methylacetal)- β -phenyl- β -triphenylphosphoniumjodid (112) zum erwarteten Keten-N, S-acetal (117):

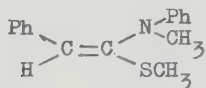


Die $C=C$ Schwingung erscheint im IR Spektrum bei 1590 cm^{-1} , in Übereinstimmung mit den Literaturangaben⁶⁹⁾. Nach zweimaliger Destillation ergibt die Elementaranalyse befriedigende Werte, das NMR Spektrum zeigt aber die Anwesenheit von geringen, nicht identifizierbaren Verunreinigungen, die offenbar auch bei der Synthese der Keten-N, S-acetale durch Alkylierung von Thioamiden⁶⁹⁾ entstehen. Man erhält nach dieser Methode Produkte mit einer Reinheit von 95%:

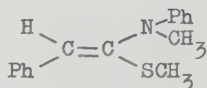
69) P.J.W. Schuijl, H.J.T. Bos u. L. Brandsma, Rec.Trav. Chim. 87,123 (1968)



Von den zwei cis-trans Isomeren (117a) und (117b) liegt die Verbindung (117a), mit cis-ständigem Wasserstoff zur SCH_3 Gruppe zu 90% vor:



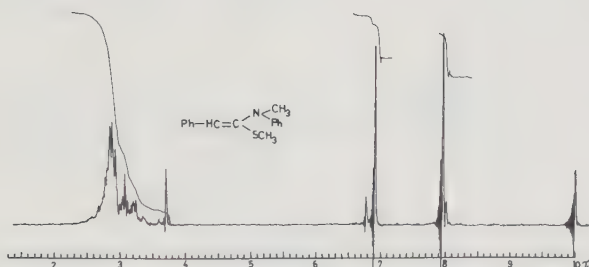
(117a)



(117b)

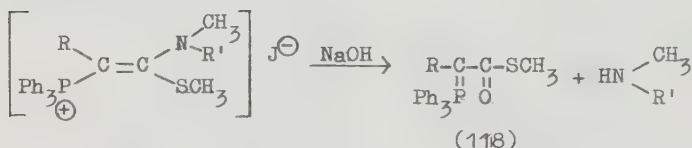
Das ergibt sich aus der für die zwei Isomeren verschiedenen chemischen Verschiebung der SCH_3 und NCH_3 Signale im NMR Spektrum.

Abb. 12 H^1 -NMR Spektrum des cis-trans Isomerengemisches (117a) und (117b) in $CDCl_3$ und TMS als innerer Standard

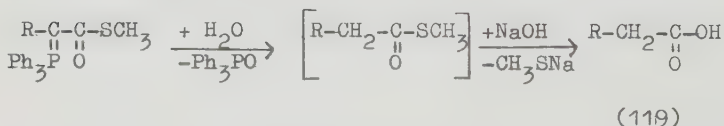


Die Singulettts bei $6,92 \tau$ (NCH_3) bzw. $7,91 \tau$ (SCH_3) ordnet man (117a) zu, die Signale bei $6,78 \tau$ (NCH_3) und $8,0 \tau$ (SCH_3) zu (117b). Die Verseifung der restlichen Phos-

phoniumsalze (111), verläuft nicht einheitlich. So läßt sich bei der Hydrolyse von (114) neben Phenylessigsäure und Phosphinoxid das Dimethylamin als Pikrat nachweisen. Bei (115) kann man das Methylanilin abdestillieren und spektroskopisch nachweisen. Der Rückstand dieser Hydrolysen weist ein kompliziertes NMR Spektrum auf, das auf ein Gemisch verschiedener Produkte deutet. Die Abspaltung des sekundären Amins erfolgt wahrscheinlich durch einen Angriff der Base auf das in β -Stellung zum Phosphor stehende Kohlenstoffatom, unter Bildung des nicht isolierbaren Ylids (118):

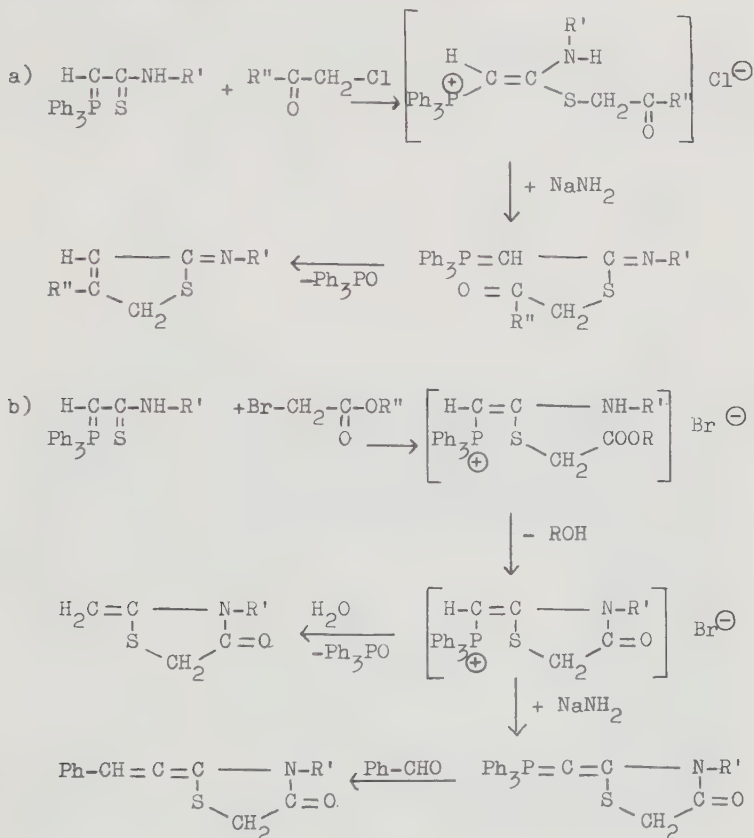


Dieses spaltet anschließend Phosphinoxid und Mercaptan ab, unter Bildung der Säure (119):



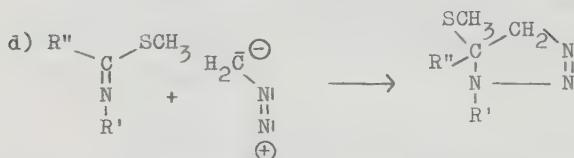
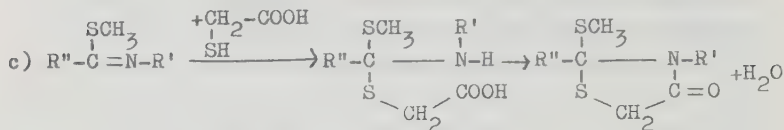
Ausblick

Auf Grund der großen Reaktivität der nunmehr leicht zugänglichen Thiocarbamoyl-methylentriphenylphosphorane erscheinen folgende Synthesen durchführbar:

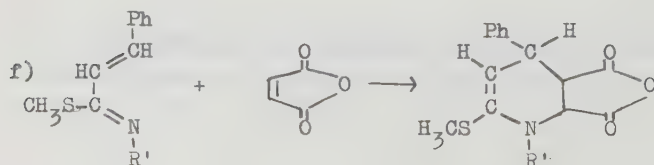


Die gesättigten und α , β -ungesättigten Imidothioäther, die im Verlauf dieser Arbeit zugänglich wurden, sollten

die Darstellung von Hetero-cyclen gestatten:



Die Reaktion könnte auf andere 1,3-Cycloadditionen z.B. mit Nitrilimin und Nitriloxiden, ausgedehnt werden. Die Iminoäther sollten in einer Dienreaktion als Dienophile Partner eingesetzt werden können, die α , β ungesättigten Verbindungen auch als Diene. Eine solche Diensynthese mit α , β ungesättigten Azomethinen ist bisher nicht bekannt. Sie könnte aber durch den Einfluß der $\text{S}-\text{CH}_3$ Gruppe gelingen.



7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeines zur Arbeitsmethodik in der Chemie der Phosphinalkylene

7.1.1. Darstellung von Phosphoniumsalzen

Durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit Alkylhalogeniden in Benzol lassen sich folgende Phosphoniumsalze $[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{R}]\text{X}^-$ darstellen:

- | | |
|---|------------|
| 1) R = CH ₃ | X = Br 2) |
| 2) R = CH ₂ -CH ₃ | X = Br 70) |
| 3) R = (CH ₂) ₃ -CH ₃ | X = Br 71) |
| 4) R = CH ₂ -Ph | X = Cl 72) |
| 5) R = CH ₂ -CO ₂ CH ₃ | X = Br 12) |

7.1.2. Darstellung der Triphenylphosphinalkylene

Während man das Carbomethoxy-methylentriphenylphosphoran mit verdünnter Natronlauge aus dem entsprechenden Phosphoniumsalz¹²⁾ erhält, werden die instabilen Ylide nach der Natriumamidmethode¹¹⁾ dargestellt, welche folgend kurz beschrieben wird.

Zur blauen Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak fügt man katalytische Mengen Eisen-III-nitrat, wobei sich unter Wasserstoffentwicklung das graue Natriumamid bildet. Unter kräftigem Rühren wird eine äquivalente Menge des Phosphoniumsalzes langsam zugegeben. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks über ein Quecksilberventil wird der Rückstand mit Benzol gekocht, vom unlöslichen Natriumhalogenid abgesaugt und das im Filtrat gelöste Ylid mit dem

70) G. Wittig u. D. Wittenberg, Lieb. Ann. Chem. 606,1 (1957)

71) R. Mecholan u. F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. 80,4386 (1958)

72) K. Friedrich u. H.G. Henning, Chem. Ber. 92,2756 (1959)

entsprechenden Reaktionspartner umgesetzt.

Alle Arbeiten müssen wegen der Luftempfindlichkeit der Phosphorane unter Stickstoffschutz durchgeführt werden.

7.2. Umsetzung von Triphenylphosphinmethylen mit 4-Methylphenylcyanat^{a)}

Die benzolische Lösung (250 ml) von 50 mMol Ylid (aus 18,0 g Triphenylmethylphosphoniumbromid) wird mit Eiswasser gekühlt und unter Rühren mit 50 mMol des Cyansäureesters (6,6 g) rasch versetzt (Stickstoffschutz). Das nach kurzer Zeit ausgefallene Triphenylphosphincyanmethylen (31) wird abgesaugt und mit wenig kaltem Toluol gewaschen.

Eine zweite Fraktion gewinnt man aus dem Rückstand der benzolischen Lösung. Er wird in wenig Chloroform gelöst und mit verdünnter HCl durchgeschüttelt. Das gebildete Phosphoniumsalz geht in die organische Phase über, die man abtrennt und über Natriumsulfat trocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels fällt man den Rückstand aus CHCl_3 /Äther um und löst ihn anschließend in Methylenchlorid. Die Lösung wird mit 2N NaOH geschüttelt und das Ylid durch verdampfen des Lösungsmittels zurückgewonnen. Beide Fraktionen werden zusammen aus Methylenchlorid/Äther umgefällt.

Farblose Kristalle, Fp.: 197°C (Lit.²⁵⁾) Fp.: 195–196°C.
Ausbeute: 11,0 g = 75% d. Th.

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{NP}$ (301,33)

ber.: C	79,72	H	5,35	N	4,64
gef.: C	79,88	H	5,90	N	4,94

a) Wir danken Herrn Dr. E. Grigat, Farben Fabrik Bayer, Leverkusen, für die Zusendung des Cyansäureesters

IR Spektrum (KBr): 2130 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$); $1435, 1108, 998\text{ cm}^{-1}$ (C-P).

^1H -NMR Spektrum (CDCl_3): (Ph_3P) δ 2,29 τ ; (Ph_3P $\underline{\text{CH}}$ -) δ 8,41 τ .

Das bei der Reaktion gebildete p-Kresol wird abdestilliert und als 3.5.-Dinitrobenzoat identifiziert.

7.2.1. Cyanilierung des Triphenylphosphincyanmethylen und des Triphenylphosphin-carbomethoximethylen

Die stabilen Ylide werden in Benzol suspendiert und mit einer äquimolaren Menge 4-Methyl-phenylcyanat 12 Stunden gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand aus Toluol bzw. Essigester um.

a) Triphenylphosphindicyanmethylen (33)

Eingesetzt: 3,1 g Triphenylphosphincyanmethylen (10 mmol) und 1,3 g (10 mmol) 4-Methyl-phenylcyanat.

Farblose Kristalle, Fp.: $184-186^\circ\text{C}$ (Lit.⁷³⁾) Fp.: $187-188^\circ\text{C}$.
Ausbeute: 1,0 g = 30% d. Th.

IR Spektrum (KBr): 2180 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$).

b) Triphenylphosphin-carbomethoxi-cyanmethylen (38)

Eingesetzt: 3,3 g (10 mmol) Triphenylphosphin-carbomethoximethylen und 1,3 g (10 mmol) Cyansäureester.

Farblose Kristalle, Fp.: $210-212^\circ\text{C}$ (Lit.⁷³⁾) Fp.: $212-213^\circ\text{C}$.
Ausbeute: 2,5 g = 65% d. Th.

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{P}$ (359,37)

ber.: C	73,50	H	5,00	N	3,90
gef.: C	74,09	H	5,10	N	3,59

73) L. Horner u. H. Oediger, Chem.Ber. 91,437 (1959)

IR Spektrum (KBr) 2175 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

7.2.2. Darstellung der weiteren substituierten Cyanyliden

Nach dem Kühlen der benzolischen Ylidlösung mit Eiswasser fügt man rasch den Cyansäureester hinzu, wobei eine sofortige Entfärbung der Lösung erfolgt. Nach einigen Minuten zieht man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Toluol bzw. Essigester um.

Aus der Mutterlauge wird durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure (wie unter 7.2.) eine zweite geringe Fraktion gewonnen.

a) Triphenylphosphin-methylcyanmethylen (34)

Eingesetzt: 37,1 g (100 mMol) Triphenyl-äthylphosphonium-bromid und 13,3 g (100 mMol) 4-Methyl-phenylcyanat.

Gelbe Kristalle (Toluol), Fp.: 173°C .

Ausbeute: 18,0 g = 60% d. Th.

Analyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NP}$ (315,35)

ber.: C	79,99	H	5,75	N	4,44
gef.: C	79,44	H	5,69	N	4,26

b) Triphenylphosphin-n-propylcyanmethylen (35)

Eingesetzt: 19,9 g (50 mMol) Triphenyl-n-butylphosphonium-bromid und 6,6 g (50 mMol) Cyansäureester.

Gelbe Kristalle (Essigester), Fp.: 120°C .

Ausbeute: 6,5 g = 40% d. Th.

Analyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{NP}$ (343,41)

ber.: C	80,44	H	6,46	N	4,08
gef.: C	80,99	H	7,02	N	3,28

c) Triphenylphosphin-n-pentylcyanmethylen (36)

Eingesetzt: 21,3 g (50 mMol) Triphenyl-n-hexylphosphonium-bromid und 6,6 g (50 mMol) Cyansäureester.

Gelbe Kristalle (Benzol/Petroläther), Fp.: 87-88°C.

Ausbeute: 5,7 g = 30% d. Th.

Die Analyse ergibt wegen der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindung keine befriedigenden Werte.

d) Triphenylphosphin-phenylcyanmethylen (37)

Eingesetzt: 19,4 g (50 mMol) Triphenyl-benzylphosphonium-chlorid mit einem doppelten Überschuß an Cyansäureester (13,3 g = 100 mMol).

Gelbe Kristalle (Toluol), Fp.: 205-206°C.

Ausbeute: 16,1 g = 85% d. Th.

Analyse: $C_{26}H_{20}NP$ (377,43)

ber.: C	82,74	H	5,34	N	3,71
---------	-------	---	------	---	------

gef.: C	82,95	H	5,47	N	3,71
---------	-------	---	------	---	------

7.3. Umsetzung von Triphenylphosphin-phenylcyanmethylen mit Methyljodid

Die benzolische Lösung (50 ml) von 1,0 g Triphenylphosphin-phenylcyanmethylen wird mit einem Überschuß an Methyljodid (3,0 g) versetzt und drei Stunden zum Sieden erhitzt. Man zieht das Benzol ab und fällt das α -Phenyl- α -methyl-cyantriphenylphosphoniumjodid mehrmals aus Methylenchlorid/Äther um.

Farblose Kristalle, Fp.: 196-198°C.

Ausbeute: 0,80 g = 60% d. Th.

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$): (Ph_3P) m 2,52 τ ; $(Ph_3P-C-CH_2)$ d 7,46 τ ($J_{P-C-H} = 16$ Hz).

7.3.1. Umsetzung von Triphenylphosphincyanmethylen mit Methyljodid

Zur Lösung von 8,6 g (20 mmol) Methyljodid in 30 ml abs. Chloroform, läßt man langsam 3,0 g Triphenylphosphincyanmethylen gelöst in 30 ml Chloroform unter Rühren zutropfen. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mehrmals aus CHCl_3 /Äther umgefällt.

Fp. des Salzgemisches: 156-160°C

Ausbeute: 3,1 g = 71% d. Th.

^1H -NMR Spektrum (CDCl_3): $(\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}-\underline{\text{CH}_3})$ q 8,32 τ ;
 $(=\text{C}=\text{N}-\underline{\text{CH}_3})$ s 7,85 τ .

7.3.1.1. Umsetzung von Triphenylphosphincyanmethylen mit Triäthylxoniumfluoroborat

Zur Lösung von 3,8 g (20 mmol) Triäthylxoniumfluoroborat in 30 ml abs. Methylenchlorid läßt man unter Eiskühlung (Stickstoffschutz) 6,0 g (20 mmol) Triphenylphosphincyanmethylen gelöst in 50 ml Methylenchlorid langsam zutropfen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand mit abs. Äther bis zur Kristallisation verrieben.

Farbloses Pulver, Fp. unscharf: 90-95°C.

Ausbeute: 3,5 g = 84% d. Th.

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NPBF}_4$ (417,21)

ber.: C	63,34	H	5,07	N	3,36
gef.: C	63,17	H	5,12	N	3,01

^1H -NMR Spektrum (CDCl_3): $(=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ q 6,48 τ ($J_{\text{H-H}} = 6,3$ Hz);
 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ t 8,80 τ ($J_{\text{H-H}} = 6,3$ Hz); $(\text{Ph}_3\text{P}-\underline{\text{CH}})$ d 5,12 τ
 $(J_{\text{P-H}} = 15$ Hz).

7.3.2. Darstellung von Triphenylphosphin-1-cyano, 2-carbomethoxyäthyliden (41)

6,0 g (20 mMol) Triphenylphosphin-cyanmethylen in 250 ml abs. Benzol werden mit 1,5 g (10 mMol) α -Bromessigsäuremethylester versetzt (Stickstoffschutz). Man kocht 3 Stunden am Rückfluß und filtriert nach dem Abkühlen das ausgefallene Cyanmethyl-triphenylphosphoniumbromid (42) (3,8 g = 100% d. Th.) ab. (Aus dem Salz kann man mit verdünnter Natronlauge das Triphenylphosphincyanmethylen zurückgewinnen und für einen neuen Ansatz verwenden, s. 7.2.) Das Filtrat wird eingeeengt und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert.

Feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, Fp.: 148-150°C.

Ausbeute: 2,2 g = 60% d. Th.

Analyse: $C_{23}H_{20}O_2NP$ (373,39)

ber.: C 73,99	H 5,40	N 3,75
---------------	--------	--------

gef.: C 74,58	H 5,75	N 3,16
---------------	--------	--------

IR Spektrum (KBr): 2130 cm^{-1} ($C\equiv N$); 1730 cm^{-1} ($C=O$).

7.3.2.1. Pyrolyse des Triphenylphosphin-1-cyano, 2-carbomethoxyäthylidens

3,0 g des Cyanylids werden im Kugelrohr bis zu 170°C am wasserstrahlvakuum erhitzt. Der gebildete β -Cyanacrylsäuremethylester (43) geht zusammen mit dem Triphenylphosphin über. Das Gemisch wird anschließend über eine Brücke destilliert.

Hellgelbe Flüssigkeit, Kp.: 80°C/10mm (Lit.³³⁾ Kp.: 140°C/90 mm).

Ausbeute: 0,70 g = 75% d. Th.

Analyse: $C_5H_5NO_2$ (111,10)

ber.: C 54,06	H 4,54	N 12,61
---------------	--------	---------

gef.: C 54,73	H 4,86	N 13,00
---------------	--------	---------

IR Spektrum (Film): 2225 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1725 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); 1630 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$); 968 cm^{-1} ($\text{HC}=\text{CH}$ trans).

^1H -NMR Spektrum (CDCl_3) des cis-trans Isomerengemisches: ($-\text{CO}-\text{CH}_2$) zwei Singulets bei $\delta,11$ und $\delta,13\tau$; ($\text{HC}=\text{CH}$ trans) zwei Dubletts bei $\delta,11$ und $\delta,50\tau$ ($J_{\text{H-H}} = 16,5\text{ Hz}$); ($\text{HC}=\text{CH}$ cis) zwei Dubletts bei $\delta,31$ und $\delta,90\tau$ ($J_{\text{H-H}} = 12\text{ Hz}$).

7.3.3. Darstellung von β -acetylacrylsäurenitril (46)

4,1 g (30 mmol) Bromaceton in 50 ml abs. Toluol werden langsam unter Stickstoff zur heißen Lösung von 18,1 g (60 mmol) Triphenylphosphincyanmethylen in 200 ml Toluol getropft. Nach 3 Stunden wird das ausgefallene Cyanmethyl-triphenylphosphoniumbromid (10,2 g = 90% d. Th.) unter Stickstoff abfiltriert und das Filtrat 40 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen fällt man das Triphenylphosphin mit überschüssigem Methyljodid (10,0 g). Es entstehen 9,5 g Triphenylmethylphosphoniumjodid (70% d. Th.). Nach dem Abfiltrieren destilliert man den Rückstand im Wasserstrahlvakuum.

Hellgelbe Flüssigkeit.

Kp.: $75-77^\circ\text{C}/12\text{ mm}$ (Lit.³⁴⁾ Kp.: $71^\circ\text{C}/11\text{ mm}$).

Ausbeute: 0,70 g = 24% d. Th.

IR Spektrum (Film): 2200 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1715 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); 1610 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$); 965 cm^{-1} ($\text{HC}=\text{CH}$ trans).

NMR Spektrum (CDCl_3): ($-\text{CO}-\text{CH}_2$) s $7,65\tau$; ($\text{HC}=\text{CH}$ trans) zwei Dubletts bei $\delta,03$ und $\delta,72\tau$ ($J_{\text{H-H}} = 16\text{ Hz}$).

7.3.4. Wittig-Reaktion von Triphenylphosphin-methylcyanmethylen mit Benzaldehyd

Zur Lösung von 4,0 g (12,6 mmol) α -Methylcyanylid in 200 ml abs. Benzol fügt man 1,3 g (12,2 mmol) frisch destillierten Benzaldehyd (ein Überschuß wird vermieden, da er bei der

Aufarbeitung stört). Nach sechsstündigem Kochen wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und das α -Methylzimtsäurenitril (48) im Vakuum fraktioniert. Das Triphenylphosphinoxid bleibt zurück und läßt sich aus Cyclohexan umkristallisieren (3,1 g = 90% d. Th.).

Farblose Flüssigkeit.

Kp.: 120°C/12 mm (Lit.³⁵⁾³⁶) Kp.: 120°C/14 mm).

Ausbeute: 1,0 g = 60% d. Th.

Analyse: C₁₀H₉N (143,18)

ber.: C 83,94

H 6,34

N 9,78

gef.: C 83,72

H 6,35

N 9,67

IR Spektrum (Film): 2210 cm⁻¹ (C≡N); 1620 cm⁻¹ (C=C).

7.3.5. Wittig-Olefinierung von Triphenylphosphin-phenylcyanmethylen mit Benzaldehyd in der Schmelze

3,8 g (10 mMol) α -Phenylcyanlyd werden zusammen mit 5,3 g (50 mMol) Benzaldehyd unter Stickstoffschutz 8 Stunden bei 150-160°C erhitzt. Der Rückstand wird mit wenig Äther versetzt, wobei das Phosphinoxid und nicht umgesetztes Cyanlyd zum größten Teil zurückbleiben. Bei der anschließenden Destillation im Hochvakuum geht das α -Phenylzimtsäurenitril (50), bestehend aus einem Gemisch der cis- und der trans-Verbindung als farblose, weiche Masse über. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus wenig Alkohol kann die cis-Form rein isoliert werden, während die trans-Verbindung im Filtrat zurückbleibt.

Kp. des Gemisches: 150°C/0,2 mm (Lit.³⁵) Kp.: 360°C).

Fp. der cis-Verbindung (farblose Kristalle): 84°C (Lit.³⁵) Fp. 85°C).

Ausbeute des cis-trans-Gemisches: 1,5 g = 75% d. Th.

Ausbeute an cis-Form (aus Alkohol): 0,5 g = 30% d. Th.

Analyse (cis, trans): $C_{15}H_{11}N$ (205,26)

ber.: C 87,80 H 5,40 N 6,80

gef.: C 87,48 H 5,25 N 7,00

IR Spektrum (cis, trans) (Film): 2205 cm^{-1} ($C\equiv N$); 1605 cm^{-1} ($C=C$).

7.5.6. Umsetzung von Triphenylphosphincyanmethylen mit Diphenylelessigsäurechlorid

Zur heißen Lösung von 6,0 g Cyanylid (20 mMol) in 200 ml abs. Benzol fügt man 2,3 g (10 mMol) Diphenylelessigsäurechlorid. Es fällt sofort das Cyanmethyl-triphenylphosphoniumchlorid aus, welches nach einstündigem Kochen abgesaugt wird (3,3 g = 100% d. Th.). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert man das im Rückstand befindliche α -(Diphenylacetyl)- α -Cyanmethylen-triphenylphosphoran (55) aus wenig Toluol um.

Farblose, sehr beständige Kristalle, Fp.: 223°C .

Ausbeute: 3,3 g = 70% d. Th.

Analyse: $C_{34}H_{26}NOP$ (495,56)

ber.: C 82,40 H 5,29 N 2,83

gef.: C 81,66 H 5,24 N 3,20

IR Spektrum (KBr): 2175 cm^{-1} ($C\equiv N$); 1590 cm^{-1} ($C=O$).

Die Umsetzung des Triphenylphosphincyanmethylen mit Acetylchlorid bzw. Phenylelessigsäurechlorid verläuft analog.

7.4. Darstellung der Triphenylphosphoniumbetaine (66) und (67) aus Triphenylphosphinalkylenen und Phenylisothiocyanat

Zur benzolischen Ylidlösung (Stickstoffschutz) läßt man langsam bei Raumtemperatur und unter kräftigem Rühren die äquivalente Menge des Senföls zutropfen. Nach der anfänglich eintretenden Farbvertiefung hellt sich gegen Ende der Reaktion die Mischung wieder auf. Man läßt 2 Stunden stehen und zieht das Benzol bei nicht zu hoher Wasserbadtemperatur am Rotationsverdampfer ab. Das hinterbleibende Öl läßt sich mit Äther zur Kristallisation bringen und kann so für weitere Reaktionen eingesetzt werden.

a) α -(N-Phenyl-S⁻-thioimidat)- α -methyl-triphenylphosphoniumbetain (66)

Eingesetzt: 37,1 g (100 mMol) Triphenyläthylphosphoniumbromid und 13,5 g (100 mMol) Phenylisothiocyanat.

Rohprodukt: Gelbes Pulver (Äther, Fp.: 120-135°C.

Reinprodukt: Farblose Kristalle (verlustreiches Umkristallisieren aus wenig Alkohol), Fp.: 135-140°C.

Ausbeute (roh): 33,0 g = 78% d. Th.

Analyse: C₂₇H₂₄NPS (425,54)

ber.: C 76,21	H 5,68	N 3,29
gef.: C 76,12	H 5,55	N 2,92

IR Spektrum (KBr): 1520 cm⁻¹ (S-C=N gekoppelte Schwingung); 1440, 1110, 1000 cm⁻¹ (C-P).

¹H-NMR Spektrum (CDCl₃): (Ph₃P-CH-CH₃) q 8,01 τ (J_{P-H} = 20 Hz, J_{H-H} = 7,5 Hz); (Ph₃P-CH-CH₃) Oktett 5,1 τ ; (Orthoständige phenylische Protonen der >C=N-Ph Gruppe) m 3,4 und 3,52 τ .

b) α -(N-Phenyl-S⁻-thioimidat)- α -n-propyl-triphenylphosphoniumbetain (67)

Eingesetzt: 39,8 g (100 mMol) Triphenyl-n-butylphosphoniumbromid und 13,5 g (100 mMol) Phenylisothiocyanat.

Hellgelbe Kristalle (Alkohol/Äther), Fp.: 153-155°C.

Ausbeute: 32,0 g = 71% d. Th.

Analyse: C₂₉H₂₈NPS (453,59)

ber.: C 76,79	H 6,22	N 3,09
---------------	--------	--------

gef.: C 76,69	H 6,45	N 3,26
---------------	--------	--------

¹H-NMR Spektrum (CDCl₃): (X=N-Ph orthost.) m 3,45 und 3,62 τ ; (Ph₃P-CH-CH₂-) m 5,25 τ ; (-HC-(CH₂)₂-CH₃) m 8,0 τ ; (-CH₂-CH₃) t 9,08 (J_{H-H} = 6 Hz).

7.4.1. Darstellung der Thiocarbamoyl-methylen-triphenylphosphorane

Man verfährt im Einzelnen wie unter 7.4.

Die neu entstandenen Ylide werden nach ihren verschiedenen physikalischen Eigenschaften aufgearbeitet, wie im Folgenden einzeln vermerkt.

a) α -Carbomethoxi- α -(N-phenylthiocarbamoyl)-methylen-triphenylphosphoran (69)

Eingesetzt: 33,4 g (100 mMol) Triphenylphosphin-carbomethoximethylen und 13,5 g (100 mMol) Phenylisothiocyanat in 250 ml abs. Benzol. Reaktionszeit: 12 Stunden bei Raumtemperatur.

Farblose Kristalle (CHCl₃/Äther), Fp.: 175°C.

Ausbeute: 40,0 g = 85% d. Th.

Analyse: C₂₈H₂₄NO₂PS (469,55)

ber.: C 71,63	H 5,15	N 2,98
---------------	--------	--------

gef.: C 71,42	H 5,31	N 2,98
---------------	--------	--------

IR. Spektrum (KBr): 1625 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); 1510 cm^{-1} ($\text{S}-\text{C}=\text{N}$); $1430, 1103, 1010\text{ cm}^{-1}$ ($\text{P}-\text{C}$).

^1H -NMR Spektrum (CDCl_3): ($-\text{CO}_2-\underline{\text{CH}_3}$) s $6,92\tau$; ($\text{Ph}-\underline{\text{NH}}-$) s $-2,44\tau$.

b) α -Phenyl- α -(N-phenylthiocarbamoyl)-methylen triphenylphosphoran (70)

Eingesetzt: $19,4\text{ g}$ (50 mmol) Triphenyl-benzylphosphoniumchlorid und $6,7\text{ g}$ (50 mmol) Phenylisothiocyanat. Das Phosphoran fällt aus Benzol aus und wird abgesaugt.

Hellgelbe Kristalle ($\text{CHCl}_3/\text{Äther}$), Fp.: $139-141^\circ\text{C}$.

Ausbeute: $20,0\text{ g} = 80\%$ d. Th.

Analyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{NPS}$ ($487,60$)

ber.: C $78,82$	H $5,37$	N $2,87$
gef.: C $78,86$	H $5,72$	N $2,99$

^1H -NMR Spektrum (CDCl_3): ($\text{Ph}_3\text{P}=\underline{\text{CH}}$) m $2,65\tau$; ($-\underline{\text{NH}}$ -durch Ph_3P verdeckt).

c) α -(N-Phenylthiocarbamoyl)-methylen triphenylphosphoran (71)

Eingesetzt: $18,0\text{ g}$ (50 mmol) Triphenyl-methylphosphoniumbromid und $6,7\text{ g}$ (50 mmol) Phenylisothiocyanat.

Das primär entstandene dunkle Öl geht durch mehrstündiges Rühren der Reaktionsmischung in farblose Kristalle über.

Fp.: 203°C ($\text{CHCl}_3/\text{Essigester}$).

Ausbeute: $17,0\text{ g} = 85\%$ d. Th.

Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NPS}$ ($411,51$)

ber.: C $75,88$	H $5,39$	N $3,40$
gef.: C $75,58$	H $5,30$	N $3,40$

^1H -NMR Spektrum (CDCl_3): ($\text{Ph}_3\text{P}=\underline{\text{CH}}$ -) d $5,55\tau$ ($J_{\text{P-H}} = 25\text{ Hz}$).

d) α -(N-Methylthiocarbamoyl)-methylen triphenylphosphoran (72)

Eingesetzt: 17,0 g (50 mMol) Triphenyl-methylphosphonium-bromid und 3,7 g (50 mMol) Methylisothiocyanat.

Das Phosphoran fällt kristallin aus der benzolischen Lösung aus.

Farblose Kristalle ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Äther}$), Fp.: 203°C .

Ausbeute: 14,0 g = 80% d. Th.

Analyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NPS}$ (349,44)

ber.: C 72,18	H 5,77	N 4,01
---------------	--------	--------

gef.: C 72,39	H 6,01	N 4,08
---------------	--------	--------

H^1 -NMR Spektrum (CDCl_3): ($\text{Ph}_3\text{P}=\underline{\text{CH}}-$) d 6,36 τ ($J_{\text{P-H}} = 25 \text{ Hz}$); ($\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{NH}}-$) m 4,4 τ ; ($-\text{HN}-\underline{\text{CH}_3}$) d 7,15 τ ($J_{\text{H-H}} = 6 \text{ Hz}$).

e) α -Phenyl- α -(N-methylthiocarbamoyl)-methylen triphenylphosphoran (73)

Eingesetzt: 38,8 g (100 mMol) Triphenyl-benzylphosphonium-chlorid und 7,3 g (100 mMol) Methylsenföhl.

Die Entfärbung der Ylidlösung erfolgt langsam. Man läßt 12 Stunden stehen, engt das Lösungsmittel ein und fällt mit Petroläther.

Gelbe Kristalle, Fp.: 153°C .

Ausbeute: 30,0 g = 75% d. Th.

Analyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{NPS}$ (425,54)

ber.: C 76,22	H 5,68	N 3,29
---------------	--------	--------

gef.: C 75,93	H 5,64	N 3,39
---------------	--------	--------

H^1 -NMR Spektrum (CDCl_3): ($-\text{NH}-\underline{\text{CH}_3}$) d 7,0 τ ($J_{\text{H-H}} = 6 \text{ Hz}$); ($-\underline{\text{NH}}-\text{CH}_3$) m 4,65 τ .

7.4.2. Verseifung des Triphenylphosphoniumbetains (66)

7,5 g Betain werden mit überschüssiger 2N NaOH 12 Stunden auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen extrahiert man im alkalischen Gebiet das Phosphinoxid und das Anilin. Durch Umkristallisieren aus Cyclohexan erhält man 3,9 g Phosphinoxid (80% d. Th.). Das Anilin wird destilliert (1,1 g = 65% d. Th.) und mit Benzaldehyd in die Schiff'sche Base übergeführt, deren IR Spektrum mit den Literaturwerten übereinstimmt.

Nach dem Ansäuern der Mutterlauge wird die Propionsäure mit viel Äther ausgeschüttelt und destilliert (0,5 g = 38% d. Th.) Kp. = 138–140°C. Sie wird durch den Siedepunkt und das IR Spektrum identifiziert.

7.4.3. Verseifung des Phosphorans (72)

3,5 g Phosphoran (72) werden 5 Stunden in überschüssiger 2N NaOH gekocht. Das entstehende Methylamin leitet man in eine ätherische Pikrinsäurelösung ein. Der Schmelzpunkt des ausgefallenen Pikrats beträgt 209–210°C; der Mischschmelzpunkt (208–210°C) zeigt keine Depression.

Die Isolierung und Identifizierung des Phosphinoxids (2,0 g = 72% d. Th.) und der Essigsäure erfolgt wie unter 7.4.2.

7.4.4. Wittig-Olefinierung der Phosphorane (72) und (73) mit Aldehyden

Die benzolische Suspension der Ylide (100 ml Benzol je 10 mMol Ylid) wird mit der äquivalenten Menge Aldehyd 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, bzw. 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Die entstandene tiefgefärbte Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand chromatografiert. Man bedient sich einer 50 cm langen Al_2O_3 Säule (neutral, Aktivitätsstufe II) mit einem 2 cm Durchmesser und eluiert mit 400–500 ml Benzol. Das Olefin erscheint im Eluat nach den ersten 150–200 ml Lösungsmittel

und wird quantitativ vom Phosphinoxid getrennt. Schließlich wird es aus einem geeigneten Solvens umkristallisiert.

a) N-Methyl-zimtsäurethioamid (77)

Eingesetzt: 7,0 g (20 mMol) Ylid (72) und 2,1 g (20 mMol) Benzaldehyd. Reaktionszeit: 48 Stunden bei Raumtemperatur.

Gelbe Kristalle (Cyclohexan/Benzol, 2:1), Fp.: 115-118°C (Lit.⁵⁵) Fp.: 119-119,5°C).

Ausbeute: 1,5 g = 43% d. Th.

Analyse: C₁₀H₁₁NS (177,27)

ber.: C 67,44	H 6,25	N 7,90
gef.: C 67,95	H 6,40	N 7,27

IR Spektrum (KBr): 1535 cm⁻¹ (N-C=S); 1630 cm⁻¹ (C=C); 980 cm⁻¹ (CH=CH trans).

¹H-NMR Spektrum (CDCl₃): (-NH-CH₃) d 6,78 τ (J_{H-H} = 5 Hz); (-CH=CH- trans) 2 Dubletts bei 2,2 bzw. 3,1 τ (J_{H-H} = 15 Hz); (H₃C-NH-) m 1,9 τ.

b) N-Methyl-hexahydrozimtsäurethioamid (78)

Eingesetzt: 10,5 g Ylid (72) (30 mMol) und 3,4 g (30 mMol) Hexahydrobenzaldehyd. Reaktionszeit: 6 Stunden in der Siedehitze.

Hellgelbe Kristalle (Cyclohexan), Fp.: 65-67°C

Kp.: 125-130°C/0,05 mm.

Ausbeute: 2,5 g = 45% d. Th.

Analyse: C₁₀H₁₇NS (183,32)

ber.: C 65,51	H 9,35	S 17,49
gef.: C 65,80	H 9,31	S 17,40

IR Spektrum (KBr): 2865 cm^{-1} (CH aliph.); 1535 cm^{-1} (N-C=S); 1635 cm^{-1} (C=C); 984 cm^{-1} (CH=CH trans).

c) 1-Anthracen-(9)-2-(N-methylthiocarbamoyl)-äthylen (79)

Eingesetzt: 7,0 g (20 mMol) Ylid (72) und 4,1 g (20 mMol) Anthracen-(9)-aldehyd. Reaktionszeit: 6 Stunden in der Siedehitze.

Eluierungsmittel bei der Chromatografie: Benzol/THF, 3:1.

Gelbe Kristalle (Benzol), Fp.: $193\text{--}195\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ausbeute: 3,0 g = 55% d. Th.

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NS}$ (277,392)

ber.: C 77,94	H 5,45	S 11,56
gef.: C 77,62	H 5,57	S 11,90

IR Spektrum (KBr): 1620 cm^{-1} (C=C); 1525 cm^{-1} (N-C=S); 972 cm^{-1} (CH=CH trans).

d) Zimtsäurethioanilid (80)

Eingesetzt: 8,2 g (20 mMol) Ylid (71) und 2,1 g (20 mMol) Benzaldehyd. Reaktionszeit: 48 Stunden bei Raumtemperatur.

Orange Kristalle (Isopropanol), Fp.: $135\text{--}137^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁵⁵⁾
Fp.: $128\text{--}129,5^{\circ}\text{C}$.

Ausbeute: 3,5 g = 73% d. Th.

Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NS}$ (239,34)

ber.: C 75,27	H 5,47	N 5,85
gef.: C 75,21	H 5,80	N 5,89

IR Spektrum (KBr): 1625 cm^{-1} (C=C); 1540 cm^{-1} (N-C=S); 965 cm^{-1} (CH=CH trans).

^1H -NMR Spektrum (CDCl_3): (HC=CH trans) 2 Dubletts bei 1,88 und 2,85 τ ($J_{\text{H-H}} = 15\text{ Hz}$).

e) 1-(phenylthiocarbamoyl)-4-phenylbutadien (81)

Eingesetzt: 8,2 g (20 mMol) Ylid (71) und 2,6 g (20 mMol) Zimtaldehyd. Reaktionszeit: 48 Stunden bei Raumtemperatur.

Rote Kristalle (Isopropanol), Fp.: 155-156°C.

Ausbeute: 2,4 g = 45% d. Th.

Analyse: C₁₇H₁₅NS (265,38)

ber.: C 76,94	H 5,69	N 5,28
gef.: C 76,82	H 5,50	N 5,19

IR Spektrum (KBr): 1610 und 1590 cm⁻¹ (C=C); 1545 cm⁻¹ (N-C=S); 980 cm⁻¹ (HC=CH trans).

f) Hexahydrozimtsäurethioanilid (82)

Eingesetzt: 12,3 g (30 mMol) Ylid und 3,4 g (30 mMol) Hexahydrozimtaldehyd. Reaktionszeit: 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Gelbe Kristalle (Cyclohexan), Fp.: 103-105°C.

Ausbeute: 2,4 g = 33% d. Th.

Analyse: C₁₅H₁₉NS (245,39)

ber.: C 73,42	H 7,80	S 13,07
gef.: C 73,26	H 7,68	S 12,80

IR Spektrum (KBr): 2900 cm⁻¹ (CH aliph.); 1630 cm⁻¹ (C=C); 1520 cm⁻¹ (N-C=S).

7.4.5. Methylierung der α -(N-S⁻-thioimidat)-triphenylphosphoniumbetaine und der Thiocarbamoyl-methylentriphenylphosphorane

Während die Betaine in benzolischer Lösung mit einem Überschuß an Methyljodid versetzt werden, führt man die Alkylierung der Ylide in Chloroformlösung durch. Die gebildeten Salze werden in beiden Fällen mit Äther gefällt und

aus Methanol/Essigester bzw. Chloroform/Äther gereinigt. Die Phosphoniumsalze bestehen aus farblosen Kristallen, die sich im Licht langsam färben.

a) (1-Anilino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-propen-1)-jodid (83a)

Eingesetzt: 2,5 g Betain (66).

Ausbeute: 3,0 g = 90% d. Th., Fp. (Methanol/Äther): 185°C.

Analyse: $C_{28}H_{27}NPSJ$ (567,48)

ber.: C 59,26	H 4,79	N 2,46
gef.: C 59,00	H 4,90	N 2,71

H^1 -NMR Spektrum: $(-S-CH_3)$ s 8,62 τ ; $(Ph_3P-C-CH_3)$ d 7,93 τ ($J_{P-H} = 14$ Hz); $(Ph-\underline{NH-})$ s 0,95 τ .

b) (1-Anilino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-penten-1)-jodid (84)

Eingesetzt: 1,0 g Betain (67)

Ausbeute: 1,2 g = 91% d. Th., Fp. ($CHCl_3$ /Äther): 200-203°C.

Analyse: $C_{30}H_{31}NPSJ$ (595,53)

ber.: C 60,51	H 5,25	N 2,35
gef.: C 60,70	H 5,65	N 2,51

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$): $(-CH_2-CH_2)$ t 9,33 τ ($J_{H-H} = 6$ Hz); $(-S-\underline{CH_3})$ s 8,79 τ ; $(-(CH_2)_2-\underline{CH_3})$ m 7,5 τ ; $(Ph-\underline{NH-})$ s 0,95 τ .

c) Tautomerengemisch (1-Anilino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-äthylen)-jodid (85a) R=H und (1-Phenylimino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-äthan)-jodid (85 b)

R=H

Eingesetzt: 5,0 g Phosphoran (71)

Ausbeute: 6,5 g = 96% d. Th., Fp. ($CHCl_3$ /Äther): 218-220°C.

Analyse des Tautomerengemisches: $C_{27}H_{25}NPSJ$ (553,46)

ber.: C 58,60	H 4,55	N 2,53
gef.: C 58,91	H 4,82	N 2,47

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$): (85a) R=H: (Ph-NH-) s 0,09 τ ;
 ($Ph_3P-\underline{CH=}$) d 5,05 τ ($J_{P-H} = 17$ Hz); (-S- $\underline{CH_3}$) s 7,81 τ ;
 (85b) R=H: (>C=N-Ph orthost.) m 3,67 τ ; ($Ph_3P-\underline{CH_2-}$) d 4,2
 τ ($J_{P-H} = 13$ Hz); (-S- $\underline{CH_3}$) s 7,22 τ .

d) Tautomerengemisch (1-Anilino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-2-phenyläthylen)-jodid (85a) R=Ph und (1-Phenylimino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-2-phenyläthän)-jodid (85b) R=Ph

Eingesetzt: 4,9 g Phosphoran (73).

Ausbeute: 6,2 g = 100% d. Th., Fp. (CH_2Cl_2 /Äther): 200-205°C.

Analyse: $C_{33}H_{29}NPSJ$ (629,55)

ber.: C 62,96	H 4,64	N 2,22
gef.: C 62,52	H 4,86	N 2,32

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$): (85a) R=Ph: (-S- $\underline{CH_3}$) s 8,44 τ ;
 (85b) R=Ph: (>C=N-Ph orthost.) m 3,68 τ ; (-S- $\underline{CH_3}$) s 7,45 τ .

e) (1-Anilino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-2-methoxycarbonyläthylen)-jodid (88)

Eingesetzt: 2,0 g Ylid (69)

Ausbeute: 2,6 g = 100% d. Th., Fp. (Methanol/Essigester): 165-170°C.

Analyse: $C_{29}H_{27}O_2NPSJ$ (611,49)

ber.: C 56,96	H 4,45	N 2,29
gef.: C 57,23	H 4,85	N 2,27

IR Spektrum (KBr): 1670 cm^{-1} (C=O).

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$): ($-S-CH_3$) s 8,66 τ ; ($-O-CH_3$) s 6,82 τ ; ($-Ph-NH$) s -1,42 τ .

f) (1-N-Methylamino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-2-phenyläthylen)-jodid (89)

Eingesetzt: 5,0 g Phosphoran (73).

Ausbeute: 6,0 g = 90% d. Th., Fp. ($CHCl_3$ /Äther): 215°C.

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$): ($S-CH_3$) s 8,17 τ ; ($-NH-CH_3$) d 7,25 τ ($J_{H-H} = 5$ Hz).

g) (1-N-Methylamino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-äthylen)-jodid (90)

Eingesetzt: 5,0 g Ylid (72).

Ausbeute: 7,0 g = 100% d. Th., Fp. ($CHCl_3$ /Äther): 166-168°C.

Analyse: $C_{22}H_{23}NPSJ$ (491,38)

ber.: C 53,77	H 4,72	N 2,85
gef.: C 53,96	H 4,90	N 2,83

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$): (Ph_3P-CH) d 5,9 τ ($J_{P-H} = 15$ Hz); ($-NH-CH_3$) d 6,9 τ ($J_{H-H} = 5$ Hz); ($-S-CH_3$) s 7,65 τ .

7.4.6. Darstellung der 2-Imino-2-methylmercapto-alkyliden-triphenylphosphorane (92)

a) 2-Phenylimino-2-methylmercapto-1-methoxycarbonyl-äthylid-dentriphenylphosphoran (95)

30,0 g Phosphoniumjodid (88) werden in 100 ml Chloroform gelöst und mit überschüssiger Natronlauge geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand aus Benzol/Essigester um.

Farblose Kristalle, Fp.: 184-186°C.

Ausbeute: 20,0 g = 85% d. Th.

Analyse: C₂₉H₂₆O₂NPS (483,58)

ber.: C 72,03 H 5,42 N 2,90

gef.: C 72,15 H 5,80 N 3,09

IR Spektrum (KBr): 1615 cm⁻¹ (C=O).

¹H-NMR Spektrum (CDCl₃; 24°C): (>C=N-Ph orthost.) m 3,73
τ; (-O-CH₂) s 6,61 τ; (-S-CH₂) s 7,68 τ.

b) 2-Phenylimino-2-methylmercapto-benzylidentriphenylphosphoran (96)

Die Darstellung erfolgt wie unter 7.4.6. a).

Eingesetzt: 3,0 g des Tautomerengemisches (85a) R=Ph und
(85b) R=Ph.

Gelbe Kristalle (wenig Essigester), Fp.: 180-182°C.

Ausbeute: 2,2 g = 90% d. Th.

Analyse: C₃₃H₂₈NPS (501,64)

ber.: C 79,01 H 5,62 N 2,79

gef.: C 79,50 H 6,05 N 2,99

IR Spektrum (KBr): 1490 cm⁻¹ (N-C=S).

¹H-NMR Spektrum (CDCl₃; 23°C): (-S-CH₂) s 8,25 τ;
(>C=N-Ph orthost.) m 3,74 τ.

7.4.6.1. Darstellung der luftempfindlichen 2-Imino-2-methylmercapto-alkylidentriphenylphosphorane

Die entsprechenden Salze werden mit einem geringen Überschuß (10%) an Natriummethylat in abs. Benzol suspendiert (100 ml Lösungsmittel je 10 mmol Salz) und 48 Stunden bei

Raumtemperatur unter Stickstoffschutz gerührt. Die nun gelbe Lösung wird nach dem Abfiltrieren vom Natriumhalogenid eingeeengt und der Rückstand umkristallisiert (Stickstoffschutz).

Die intensiv gelb gefärbten Kristalle der Phosphorane sind unter Feuchtigkeitsausschluß teilweise an der Luft beständig.

Die Ylide werden jedoch vorteilhafter gleich in Lösung umgesetzt.

a) 2-Methylimino-2-methylmercapto-äthylidentriphenylphosphoran (92) $R' = CH_3$

Das Ylid läßt sich nicht isolieren und kann nur in abs. Lösung unter Stickstoffschutz dargestellt werden.

b) 2-Phenylimino-2-methylmercapto-äthylidentriphenylphosphoran (98)

Eingesetzt: 5,5 g (10 mmol) des Gemisches der tautomeren Salze (85a) $R=H$ und (85b) $R=H$ und 0,60 g (11 mmol) Natriummethylat.

Ausbeute: 3,0 g = 71% d. Th., Fp. (Toluol): 162-163°C.

Analyse: $C_{27}H_{24}NPS$ (425,54)

ber.: C 76,21 H 5,68 N 3,29

gef.: C 76,47 H 5,92 N 3,21

IR Spektrum (KBr): 1510 cm^{-1} ($N-C=S$).

1H -NMR Spektrum ($CDCl_3$; 24°C) ($-S-CH_3$) s 7,64 τ ; ($Ph_3P=CH-$) d 7,02 τ ($J_{P-H} = 24$ Hz); ($>C=N-Ph$ orthost.) m 3,25 τ .

c) 2-Methylimino-2-methylmercapto-benzylidentriphenylphosphoran (97)

Eingesetzt: 11,3 g (20 mmol) des Phosphoniumsalzes (89) und 1,1 g (22 mmol) Natriummethylat.

Ausbeute: 5,3 g = 60% d. Th., Fp. (Essigester): 138°C.

Analyse: $C_{28}H_{26}NPS$ (439,56)

ber.: C 76,51 H 5,96 S 7,30

gef.: C 76,39 H 6,18 S 6,97

IR Spektrum(KBr): 1495 cm^{-1} (N-C=S).

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$; 24°C): ($=N-\underline{CH_3}$) s 7,08 τ ; ($-S-\underline{CH_3}$) s 8,05 τ .

d) 2-Phenylimino-2-methylmercapto-propylidentriphenylphosphoran (93)

Eingesetzt: 5,7 g (10 mMol) des Salzes (83a) und 0,60 g (11 mMol) Natriummethylat.

Ausbeute: 1,5 g = 35% d. Th., Fp. (Essigester): 147-150°C.

Analyse: $C_{28}H_{26}NPS$ (439,56)

ber.: C 76,51 H 5,96

gef.: C 76,06 H 6,64

IR Spektrum (KBr): 1470 cm^{-1} (N-C=S).

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$; 24°C): ($>C=N-Ph$ orthost.) m 3,45 τ ; ($Ph_3P=C-\underline{CH_3}$) d 8,10 τ ($J_{P-H} = 15$ Hz); ($-S-\underline{CH_3}$) s 8,12 τ .

e) 2-Phenylimino-2-methylmercapto-1-n-propyl-äthylidentriphenylphosphoran (94)

Eingesetzt: 24,0 g (40 mMol) des Phosphoniumsalzes (84) und 2,4 g (44 mMol) Natriummethylat.

Ausbeute: 13,0 g = 68% d. Th., Fp. (Essigester): 178-179°C

Die Analyse ergibt wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindung keine befriedigenden Werte.

IR Spektrum (KBr): 1480 cm^{-1} (N-C=S).

H^1 -NMR Spektrum (CDCl_3): ($>\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ orthost.) m 3,62 τ ;
(-S-CH₂) s 8,2 τ .

7.4.7. Verseifung der 2-Imino-2-methylmercapto-alkyliden-triphenylphosphorane

Die Phosphorane werden mit überschüssiger 2N NaOH 2-12 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Äther zweimal extrahiert, wobei das bei der Reaktion gebildete braune Öl, bestehend aus Triphenylphosphinoxid und Imidothioäther, in die organische Phase übergeht. Nach dem Waschen mit destilliertem Wasser und dem Trocknen über Natriumsulfat zieht man den Äther ab, nimmt den Rückstand in wenig Benzol auf und fällen das Phosphinoxid mit Cyclohexan. Die Ausbeuten an Phosphinoxid betragen durchwegs 90% d. Th.

Das Filtrat wird nochmals eingeengt, der Rückstand an einer Aluminiumoxidsäule mit Benzol als Eluierungsmittel wie unter 7.4.4. chromatografiert und schließlich destilliert bzw. umkristallisiert.

a) N-Phenyl-S-methyl-äthylimidothioäther (99)

Eingesetzt: 13,2 g (30 mMol) Ylid (93). Die benzolische Lösung des Ylids wurde 12 Stunden an der Luft stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 7.4.7.

Hellgelbe Flüssigkeit, Kp.: $137^\circ\text{C}/20\text{ mm}$.

Ausbeute: 2,1 g = 40% d. Th.

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NS}$ (179,29)

ber.: C 66,99	H 7,31	N 7,81
gef.: C 66,65	H 7,12	N 7,57

IR Spektrum (Film): 1615 cm^{-1} (N-C=S).

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$; $24^\circ C$): ($-CH_2-\underline{CH_3}$) t 8,90 τ
 ($J_{H-H} = 7$ Hz); ($CH_2-\underline{CH_2}-$) q 7,63 τ (durch die SCH_3 Protonen
 verdeckt); ($-S-\underline{CH_3}$) s 7,63 τ ; ($>C=N-Ph$ orthost.) m 3,32 τ .

b) N-Phenyl-S-methyl-benzylimidothioäther (100)

Eingesetzt: 2,5 g (5 mMol) des Phosphorans (96). Das Ylid
 wird 12 Stunden in verdünnter Natronlauge zum Sieden er-
 hitzt.

Farblose Kristalle (wenig Alkohol), Fp.: $60^\circ C$.

Ausbeute: 0,5 g = 42% d. Th.

Analyse: $C_{15}H_{15}NS$ (241,36)

ber.: C 74,64	H 6,26	N 5,80
gef.: C 74,87	H 6,27	N 5,92

IR Spektrum (KBr): 1600 cm^{-1} ($N-C=S$).

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$; $24^\circ C$): ($>C=N-Ph$ orthost.) m 3,32
 τ ; ($Ph-\underline{CH_2}$) s 6,37 τ ; ($-S-\underline{CH_3}$) s 7,68 τ .

c) N-Methyl-S-methyl-benzylimidothioäther (101)

Eingesetzt: 4,4 g (10 mMol) des Phosphorans (97). Das Ylid
 wird 2 Stunden am Rückfluß, in verdünnter Natronlauge, er-
 hitzt.

Gelbe Flüssigkeit, Kp.: $75^\circ C/0,1\text{ mm}$.

Ausbeute: 0,55 g = 30% d. Th.

Analyse: $C_{10}H_{13}NS$ (179,29)

ber.: C 67,04	H 7,26	N 7,83
gef.: C 66,70	H 7,37	N 7,61

IR Spektrum (Film): 1625 cm^{-1} ($N-C=S$).

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$; $24^\circ C$): ($Ph-CH_2-$) δ 6,25 τ ;
($=N-\underline{CH_3}$) δ 6,82 τ ; ($-\underline{S-CH_3}$) δ 7,78 τ .

d) N-Phenyl-S-methyl-n-butylimidothioäther (102)

Eingesetzt: 4,7 g (10 mmol) des Phosphorans (94). Das Ylid wird 2 Stunden in verdünnter Natronlauge gerückflußt.

Gelbe, zähe Flüssigkeit, Kp.: $87-90^\circ C/0,2$ mm.

Ausbeute: 1,4 g = 68% d. Th.

Analyse: $C_{12}H_{17}NS$ (207,34)

ber.: C 69,52	H 8,26	N 6,76
gef.: C 69,46	H 8,59	N 6,26

IR. Spektrum (Film) 1610 cm^{-1} ($N=C=S$).

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$; $24^\circ C$): ($>C=N-Ph$ orthost.) δ 3,28 τ ; ($-\underline{S-CH_3}$) δ 7,69 τ ; ($CH_2-\underline{CH_2}-$) δ 7,7 τ (durch die SCH_3 Protonen verdeckt); ($-\underline{CH_2}-(CH_2)_2$) δ 8,6 τ ; ($-\underline{CH_2-CH_3}$) unsymm. t 9,25 τ ($J_{H-H} = 5\text{ Hz}$).

7.4.8. Wittig-Olefinierung der 2-Imino-2-methylmercapto-alkylidetriphenylphosphorane mit Benzaldehyd

Die frisch bereitete, gelbe, benzolische Lösung der Phosphorane (aus den entsprechenden Phosphoniumsalzen mit Natriummethylat) wird unter Stickstoff mit der äquivalenten Menge Benzaldehyd versetzt und bei Raumtemperatur 12-24 Stunden stehengelassen bzw. 6-12 Stunden zum Sieden erhitzt. Die nun entfärbte Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und das entstandene Phosphinoxid mit Cyclohexan gefällt (die Ausbeute beträgt 85-90% d. Th.). Nach dem Filtrieren zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt in wenig Benzol auf und chromatografiert an einer Aluminiumoxidsäule wie unter 7.4.4., mit Benzol als Eluierungsmittel. Die weitere Reinigung der ungesättigten Imidothioäther erfolgt durch Umkristallisieren bzw. Destillieren.

a) 1-(N-Phenyl-S-methylthioimidat)-1-methyl-2-phenyläthylen (107)

Eingesetzt: 11,3 g (20 mMol) (83a) und 1,2 g (22 mMol) Natriummethylat in 200 ml abs. Benzol. Nach dem Abfiltrieren von Natriumjodid gibt man 2,1 g (20 mMol) Benzaldehyd hinzu und erhitzt 6 Stunden zum Sieden.

Gelbe, zähe Flüssigkeit, Kp.: 160°C/0,2 mm.

Ausbeute: 2,8 g = 53% d. Th.

Analyse: C₁₇H₁₇NS (267,39)

ber.: C 76,37	H 6,41	S 11,90
gef.: C 76,06	H 6,64	S 11,60

IR Spektrum (Film): 1625 cm⁻¹ (N-C=S); 1580 cm⁻¹ (C=C).

H¹-NMR Spektrum (CDCl₃; 25°C): (=C-CH₃) m 8,22 τ; (-S-CH₃) m 7,60 τ.

b) 1-(N-Phenyl-S-methylthioimidat)-2-phenyläthylen (108)

Eingesetzt: 11,0 g (20 mMol) des tautomeren Phosphoniumsalzgemisches (85a) R=H und (85b) R=H mit 1,2 g (22 mMol) Natriummethylat in 250 ml abs. Benzol. Nach dem Filtrieren gibt man 2,1 g (20 mMol) Benzaldehyd hinzu und läßt 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen.

Gelbe Kristalle, Fp. (Alkohol): 88-90°C.

Ausbeute: 3,5 g = 70% d. Th.

Analyse: C₁₆H₁₅NS (253,37)

ber.: C 75,84	H 5,97	N 5,53
gef.: C 75,91	H 6,01	N 5,44

IR Spektrum (KBr): 1620 cm⁻¹ (N-C=S); 1560 cm⁻¹ (C=C); 962 cm⁻¹ (HC=CH trans).

H¹-NMR Spektrum (CDCl₃): (-S-CH₃) s 7,56 τ.

c) 1-(N-Methyl-S-methylthioimidat)-2-phenyläthylen (109)

Eingesetzt: 24,0 g (90) und 3,0 g (55 mMol) Natriummethylat in 400 ml abs. Benzol.

Nach dem Filtrieren fügt man 5,3 g (50 mMol) Benzaldehyd hinzu und läßt 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen.

Hellgelbe Flüssigkeit, Kp.: 112-113°C/0,01 mm.

Ausbeute: 4,9 g = 51% d. Th.

Analyse: $C_{11}H_{13}NS$ (191,30)

ber.: C 69,06 H 6,85

gef.: C 69,83 H 6,86

IR Spektrum (Film): 1625 cm^{-1} (N-C=S); 1580 cm^{-1} (C=C); 965 cm^{-1} (HC=CH trans).

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$; 24°C): ($=N-\underline{CH_3}$) s 6,70 τ ; ($-\underline{S-CH_3}$) m 7,72 τ .

d) 1-(N-Phenyl-S-methylthioimidat)-1-n-propyl-2-phenyläthylen (110)

4,7 g (10 mMol) (84) in 100 ml abs. Benzol werden mit 1,1 g (10 mMol) Benzaldehyd versetzt und unter Stickstoff 12 Stunden gekocht.

Gelbe, zähe Flüssigkeit, Kp.: 130-135°C/0,1 mm.

Ausbeute: 1,6 g = 54% d. Th.

Analyse: $C_{19}H_{21}NS$ (295,45)

ber.: C 77,24 H 7,16 N 4,74

gef.: C 76,85 H 6,91 N 4,49

IR Spektrum (Film): 1580 cm^{-1} (N-C=S).

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$; 24°C): ($-\underline{S-CH_3}$) s 7,65 τ ; ($-(CH_2)_2-$) m 8,65 τ ; ($-\underline{CH_2-CH_3}$) t 9,18 τ ($J_{H-H} = 6$ Hz).

7.4.9. Methylierung der 2-Imino-2-methylmercapto-alkyliden-triphenylphosphorane

Zur benzolischen Lösung der Ylide (10 mMol) in 100 ml abs. Benzol gibt man unter Stickstoffschutz 20 mMol Methyljodid hinzu.

Man kocht 2-12 Stunden am Rückfluß, wobei sich ein Öl abscheidet, zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und fällt den Rückstand aus Chloroform/Äther bzw. Methanol/Äther um.

Die Salze bestehen aus farblosen Kristallen, die sich am Licht langsam verfärben.

a) (1-N-Methylphenylamino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-2-phenyläthylen)-jodid (112)

Eingesetzt: 2,4 g (5 mMol) (96) und 1,5 g (10 mMol) Methyljodid.

Reaktionszeit: 6 Stunden.

Ausbeute: 3,2 g = 100% d. Th., Fp. (CHCl_3 /Äther): 215°C .

Analyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{NPSJ}$ (643,58)

ber.: C 63,45 H 4,85 N 2,17

gef.: C 63,45 H 5,27 N 2,06

H^1 -NMR Spektrum (CDCl_3): (Ph-N-CH_2) s 6,67 τ ; ($-\text{S-CH}_2$) s 8,45 τ .

b) (1-N-Dimethylamino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-äthylen)-jodid (113)

Eingesetzt: 9,8 g (20 mMol) (90) und 1,2 g (22 mMol) Natriummethylat in 200 ml abs. Benzol. Nach dem Abfiltrieren von Natriumjodid (Stickstoffschutz) gibt man 6 g Methyljodid hinzu, wobei farblose Kristalle ausfallen.

Man erhitzt schließlich noch 1 Stunde zum Sieden.

Ausbeute: 4,5 g = 45% d. Th., Fp. (CH_3OH /Essigester): $184-187^\circ\text{C}$.

Analyse: $C_{23}H_{25}NPSJ$ (505,41)

ber.: C 54,66	H 4,99	N 2,77
gef.: C 54,40	H 5,13	N 2,59

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$): ($Ph_3P-CH=$) δ 5,58 τ ($J_{P-H} = 19$ Hz); ($-N(CH_3)_2$) δ 6,65 τ ; ($-S-CH_3$) δ 8,30 τ .

c) (1-N-Dimethylamino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-2-phenyläthylen)-jodid (114)

Eingesetzt: 4,4 g (10 mMol) (97) und 3,0 g (20 mMol) Methyljodid.

Reaktionszeit: 12 Stunden.

Ausbeute: 4,4 g = 75% d. Th., Fp. ($CHCl_3$ /Äther): 252°C.

Analyse: $C_{29}H_{29}NPSJ$ (581,51)

ber.: C 59,90	H 5,02	N 2,41
gef.: C 59,54	H 4,96	N 2,32

H^1 -NMR Spektrum ($CDCl_3$): ($-N(CH_3)_2$) δ 7,10 τ ; ($-S-CH_3$) δ 8,45 τ .

d) (1-N-Methylphenylamino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-2-methoxycarbonyl-äthylen)-jodid (115)

Eingesetzt: 4,8 g (10 mMol) (95) und 3,0 g (20 mMol) Methyljodid.

Reaktionszeit: 12 Stunden.

Ausbeute: 4,4 g = 70% d. Th., Fp. (CH_3OH /Essigester): 175°C.

Analyse: $C_{30}H_{29}O_2NPSJ$ (625,52)

ber.: C 57,61	H 4,67	N 2,24
gef.: C 57,61	H 4,96	N 2,37

^1H -NMR Spektrum (CDCl_3): (Ph-N-CH_3) s 6,5 τ ; ($-\text{S-CH}_3$) s 8,69 τ ; ($-\text{O-CH}_3$) s 5,82 τ .

e) (1-Phenylimino-1-methylmercapto-2-triphenylphosphonio-2-dimethyläthan)-jodid (116)

Eingesetzt: 13,2 g (30 mMol) (93) und 8,5 g (60 mMol) Methyljodid.

Reaktionszeit 12 Stunden.

Ausbeute: 7,9 g = 45% d. Th., Fp. ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{Äther}$): 195-198°C.

Analyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{NPSJ}$ (581,51)

ber.: C 59,90	H 5,02	N 2,41
gef.: C 59,56	H 4,75	N 2,52

IR Spektrum (KBr): 1625 cm^{-1} (N-C=S).

^1H -NMR Spektrum (CDCl_3): (S-CH_3) s 8,15 τ ; ($\text{Ph}_3\text{P-C}(\text{CH}_3)_2$) d 7,98 τ ($J_{\text{P-H}} = 18 \text{ Hz}$); ($>\text{C=N-Ph}$ orthost.) m 3,55 τ .

7.4.10. 1-N-Methylphenylamino-1-methylmercapto-2-phenyl-äthylen (117)

5,8 g (10 mMol) Phosphoniumsalz (112) werden 2 Stunden mit überschüssiger 10%iger Natronlauge gekocht. Nach dem Abkühlen wird die wässrige Phase mit dem darin schwimmenden Öl zweimal mit Äther geschüttelt, die Ätherlösung mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in wenig Benzol auf, fällt das Phosphinoxid mit Cyclohexan (2,7 g = 100% d. Th.) und chromatografiert an einer Aluminiumoxidsäule (neutral, Aktivitätsstufe II) mit Benzol als Eluierungsmittel (s. 7.4.4.). Bei der anschließenden Destillation im Hochvakuum geht das Phenylketen-N-methyl-phenyl, S-methylacetal als zähe, gelbe Flüssigkeit über.

Ausbeute: 1,3 g = 51% d. Th. Kp.: 128-130°C/0,1 mm

Analyse: C₁₆H₁₇NS (255,38)

ber.: C 75,12 H 6,67 N 5,49

gef.: C 74,86 H 7,12 N 5,03

IR Spektrum (KBr): 1590 cm⁻¹ (C=C).

H¹-NMR Spektrum (CDCl₃): (Ph-CH=) s 3,70 τ; (H-C=C-SCH₃)

s 7,91 τ; (H-C=C-SCH₃) s 8,00 τ; (H-C=C-N^{Ph}CH₃) s 6,92

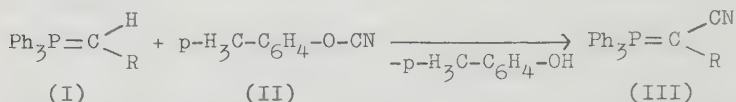
τ; (H-C=C-N^{Ph}CH₃) s 6,78 τ.

An dieser Stelle möchte ich Allen danken, die mir bei der Ausführung dieser Arbeit behilflich waren:

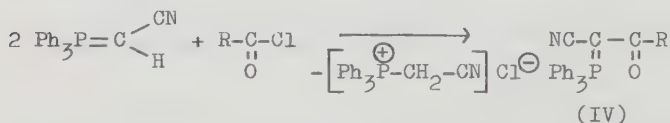
Herrn Dr. Geibel für die Messungen der temperaturabhängigen NMR Spektren und für wertvolle Diskussionen, Frau Brotanek für die Durchführung der Elementaranalysen und Fräulein Schmidt für die Messung der IR Spektren. Herrn Dr. Haag danke ich für die Diskussion der IR Spektren und meiner lieben Frau Ruth, für die Tipparbeit.

8. Zusammenfassung

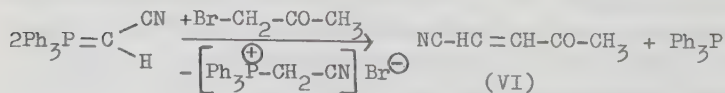
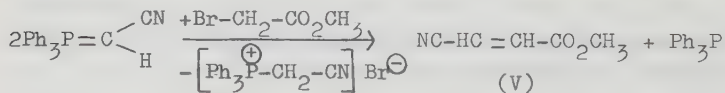
Triphenylphosphinalkylene (I) reagieren mit 4-Methyl-phenylcyanat (II) zu den entsprechenden Triphenylphosphincyanalkylenen (III):



Das Triphenylphosphincyanmethylen (III) R=H läßt sich mit Säurechloriden glatt acylieren (IV):



Mit α -Bromessigsäuremethylester und α -Bromaceton reagiert es unter Bildung von β -Cyanacrylsäuremethylester (V) bzw. β -Acetylacrylsäurenitril (VI):



Bei der Wittig-Reaktion der am α -C Atom substituierten Cyanylide (III) R=CH₃ und R=Ph mit Benzaldehyd, gelangt man in guter Ausbeute zu den substituierten Zimtsäurenitrilen (VII):

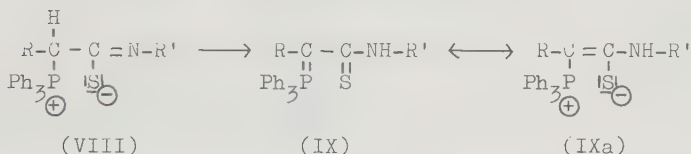


Im zweiten Teil der Arbeit werden die Reaktionen der Triphenylphosphinalkylene mit Isothiocyanaten untersucht. Ein Mol Ylid (I) reagiert mit einem Mol Senföl unter Bildung des Phosphoniumbetains (VIII):



Die Verbindung (VIII) läßt sich nur dann isolieren, wenn R einen +I-Effekt aufweist und R' das freie Elektronenpaar am Stickstoff delokalisieren kann.

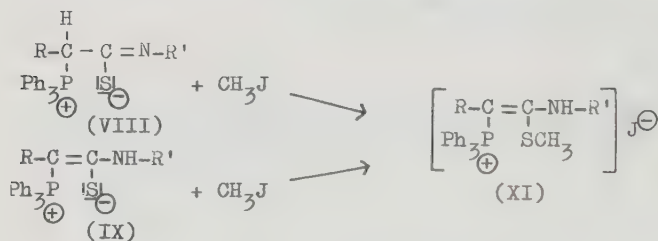
Übt der Substituent R einen -I-Effekt aus, so findet eine Protonenwanderung zum Stickstoff statt. Man isoliert die Thiocarbamoyl-methylentriphenylphosphorane (IX):



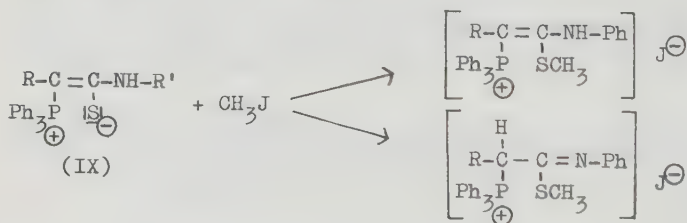
Durch Wittig-Olefinierung der Phosphorane (IX) R=H mit Aldehyden, entstehen α - β -ungesättigte, N-substituierte Thioamide (X):



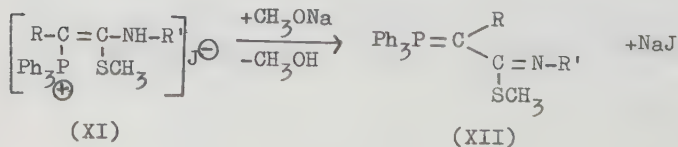
Bei der Alkylierung der Betaine (VIII) und der Phosphorane (IX) mit Methyljodid, stellt man eine von der Natur der Substituenten R und R' abhängige Protonenwanderung zwischen dem α -Kohlenstoffatom und dem Stickstoff fest. Während die Betaine (VIII) und die Ylide (IX) R'=CH₃ in α -(N-S-Thioimidat)-triphenylphosphoniumjodide (XI) übergehen:



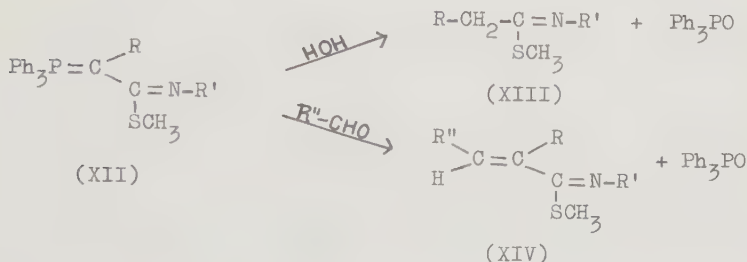
erhält man bei der Methylierung der Phosphorane (IX) R'=Ph, R=H bzw. Ph, ein Tautomerengemisch:



Mit Basen wird aus den Phosphoniumsalzen (XI) bzw. aus dem Tautomerengemisch ein Proton eliminiert, unter Bildung der Thioimidat-methylentriphenylphosphorane (XII):

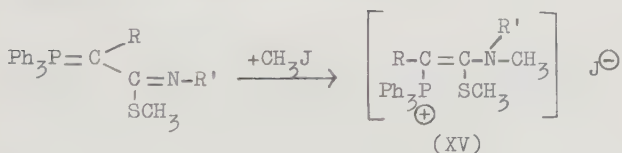


Durch Verseifung bzw. Carbonylolefinierung der Ylide (XII) gelangt man zu gesättigten (XIII) bzw. α - β -ungesättigten Imidothioäthern(XIV):

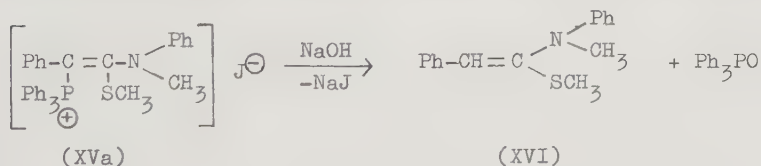


Mit Hilfe der NMR Spektroskopie gelingt es, eine syn-anti-Isomerie an der C=N Bindung der Verbindungen (XIII), (XIV) nachzuweisen.

Die Phosphorane (XII) lassen sich mit Methyljodid zu den Phosphoniumsalzen (XV) methylieren:



Bei der alkalischen Hydrolyse des Salzes (XVa) gelangt man zum Keten-N-S-acetal (XVI):



L e b e n s l a u f

Sigberg P f o h l

geboren am 5. April 1942 in Mestre/Venedig (Italien)
als Sohn des Exportkaufmanns Leopold Pfohl und seiner
Ehefrau Berta, geb. Montel.

Nach fünfjährigem Besuch der Volksschule in Mestre be-
suchte ich die Oberschule in Mogliano (Treviso) und
Mestre. Mein Reifezeugnis vom 25. September 1960, er-
hielt ich vom Liceo Franchetti in Mestre.

Im Wintersemester 1960/61 begann ich das Studium der
Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort be-
stand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung (November 1965)
und die Diplomchemiker-Hauptprüfung (November 1966).
Unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H.J. Bestmann
führte ich vom November 1966 bis Oktober 1967 die
Diplomarbeit aus.

